

Abbildung 1.2: Schematische Darstellung des Schichtaufbaus bei gaschromen und elektrochromen Systemen. **Gaschrome Schichtsysteme (links)** bestehen aus einer aktiven Schicht und einer katalytischen Pd -Schicht, welche die Gasreaktionen katalysiert und die aktive Schicht vor Oxidation schützt. Der Schaltvorgang wird durch Überströmen mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gasen induziert. **Elektrochrome Systeme (rechts)** sind als elektrochemische Zelle aufgebaut. Durch Anlegen einer Spannung wird Wasserstoff zwischen einer Gegenelektrode mit Wasserstoffspeicherfunktion und der aktiven Schicht transferiert.

Umwandlungsverhalten dünner Magnesium-Nickel-Schichten bei verschiedenen Mg/Ni -Verhältnissen sowie bei Variation der Gaspartialdrücke und des Schichtaufbaus untersucht.

Die vorliegende Arbeit ist in mehrere Teile gegliedert. Im Grundlagenteil werden zunächst die Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen im Allgemeinen und von den verwendeten Materialien im Besonderen erläutert, die zum Verständnis der Vorgänge wichtig sind. Nachdem in einem weiteren Teil die Schichtherstellung beschrieben wird, werden die verwendeten Methoden und Experimente vorgestellt. Im experimentellen Teil werden zunächst die Merkmale des Umwandlungsverhaltens dünner Mg_xNi -Schichten bei den Umwandlungen vom metallischen in den halbleitenden (Hydrierung) und vom halbleitenden in den metallischen Zustand (Dehydrierung) erläutert, die mittels optischer Methoden herausgearbeitet wurden. Die Hydrierungsreaktion erwies sich dabei als die wichtigere Reaktion, so dass diese Reaktion den größten Teil der vorliegenden Arbeit einnimmt. Die Ergebnisse der optischen Untersuchung des Umwandlungsverhaltens werden im folgenden Abschnitt mit strukturellen Eigenschaften der Schichtsysteme verknüpft. Diese wurden mit verschiedenen Methoden wie Augerelektrenspektroskopie, Röntgenbeugung und Kernresonanzspektroskopie untersucht. Im darauffolgenden Abschnitt werden die Schlussfolgerungen aus diesen Messungen durch Veränderungen der Schichten und des Schichtaufbaus verifiziert. Mit den Erkenntnissen aus der Untersuchung des Umwandlungsverhaltens wurde die Reversibilität der Schichten beim Schalten mit wasserstoffhaltigen und sauerstoffhaltigen Gasen verbessert. Die Ergebnisse zur Stabilität werden im vorletzten Abschnitt vorgestellt. Elektrochrome Systeme waren nicht zentraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit. Aufgrund der technischen Bedeutung und der Resultate am gaschromen System wurden aber einfache, orientierende Experimente durchgeführt, die im letzten Abschnitt zusammengefasst werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Wasserstoff in Metallen

Metallhydride sind Verbindungen aus Wasserstoff und Metallen, die sich nach Mueller et al. [Mue1968] nach der Art ihrer Bindung grob in drei Klassen einteilen lassen: metallische, ionische und kovalente Hydride. Metallische Hydride werden hauptsächlich von Übergangsmetallen, Seltenen Erden und Lanthaniden gebildet. Wie die Bezeichnung „metallisch“ vorgibt, haben diese Hydride metallischen Charakter wie Glanz oder hohe thermische und elektrische Leitfähigkeiten. Ein Beispiel für ein metallisches Hydrid aus dieser Arbeit ist das $\text{PdH}_{0,6}$. Die meisten metallischen Hydride besitzen eine andere Kristallstruktur als ihre Ausgangsmetalle. Außerdem findet man bei vielen metallischen Hydriden eine variable Zusammensetzung über einen bestimmten Wasserstoffkonzentrationsbereich.

Ionische oder salzartige Hydride wie das MgH_2 werden von den elektropositiven Alkali- oder Erdalkalimetallen (außer Be) gebildet. Alle ionischen Hydride sind farblose Festkörper, die physikalisch den Halogeniden gleichen [Mes1970].

Zu den kovalenten Hydriden gehören die Hydride der Gruppen IIIB bis VIIB die zu- meist flüchtige Verbindungen sind. Da diese Gruppe in dieser Arbeit keine Rolle spielt, sollen kovalente Hydride nicht weiter ausgeführt werden.

Eine weitere wichtige Klasse sind komplexe Hydride wie z.B. das Mg_2NiH_4 oder NaAlH_4 . In solchen Hydriden sind die Wasserstoffatome als Liganden in komplexen Anionen enthalten [Yvo1998],[Chr1969], die verschiedene Ligandengeometrien aufweisen. Viele dieser komplexen Hydride sind nichtmetallische Verbindungen.

Dieses Kapitel soll die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten Materialien einführen. Bevor auf das System Mg-Ni näher eingegangen wird, sollen im folgenden Abschnitt zunächst allgemeine thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff in Metallen erläutert werden. In einem weiteren Abschnitt werden spezifische Eigenschaften von nanokristallinen und amorphen Metallen diskutiert, deren Eigenschaften sich von kristallinen Materialien unterscheiden.

2.1.1 Thermodynamische Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen

Die thermodynamischen Eigenschaften von Metall-Wasserstoff-Systemen werden am einfachsten durch sogenannte Druck-Konzentrations-Isotherme (PCI = Pressure Composition Isotherm) untersucht. Dabei wird die Wasserstoffkonzentration im Metall in Abhängigkeit des Wasserstoffdrucks p_{H_2} bei konstanter Temperatur bestimmt.

Nimmt man eine Druck-Konzentrations-Isotherme bei der Absorption von Wasserstoff in Metallen auf, so treten generell drei unterschiedliche Bereiche auf (siehe Abbildung 2.1).

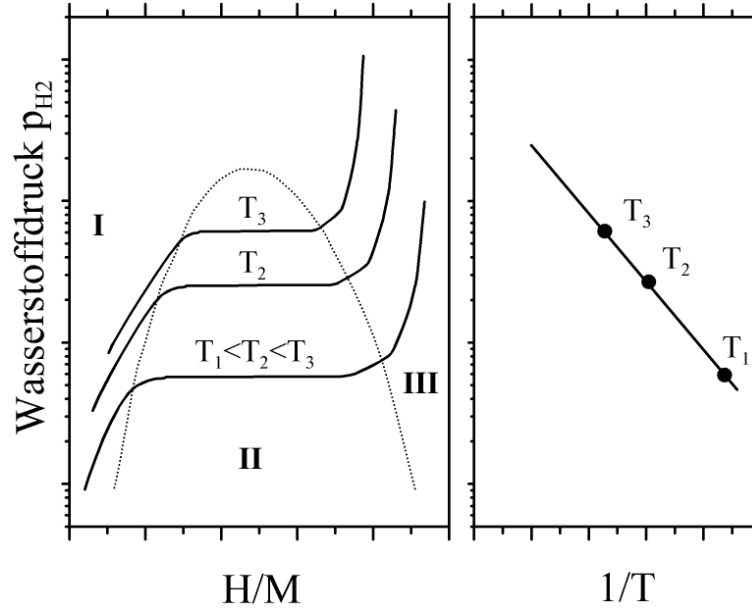


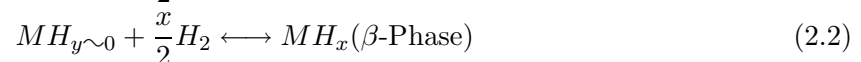
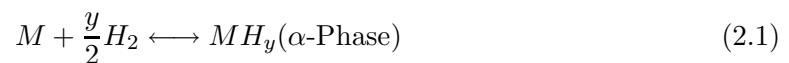
Abbildung 2.1: **Links:** Druck-Konzentrations-Isotherme eines hypothetischen Metallhydrids. Der Wasserstoffdruck p_{H_2} ist gegen die Wasserstoffkonzentration im Metall (in Wasserstoffatomen H / Metallatome M) aufgetragen. **Rechts:** Van't Hoff Auftragung der Dissoziationsdrücke eines hypothetischen Metallhydrids bei den Temperaturen aus der Abbildung auf der linken Seite (nach [Sas1998]).

Bei niedrigen Drücken löst sich Wasserstoff in den Zwischengitterlücken des Metalls (Bereich I) und bildet eine feste Lösung von Wasserstoff im Metall (Gittergas [Ale1969]). Diese Lösungsphasen sollen im weiteren Verlauf wie in der Literatur üblich als α -Phasen bezeichnet werden. Erhöht man den Wasserstoffdruck und erreicht schließlich den Sättigungsdruck der α -Phase, so beginnt sich eine wasserstoffreiche Phase (β -Phase) zu bilden. Die Bildung der wasserstoffreichen Phase kann entweder durch eine Phasentrennung aufgrund von Wasserstoff-Wasserstoff-Wechselwirkungen (z.B. $Pd-PdH_{0.6}$) oder durch Ausscheidung einer Hydrid-Phase mit unterschiedlicher Struktur gegenüber dem Ausgangsmetall (z.B. MgH_2) erfolgen.

Mit Beginn der Bildung der β -Phase erreicht man ein Zweiphasengebiet (Bereich II), in dem bei (idealisiert) gleichbleibendem Druck (Plateaudruck) der Anteil der β -Phase bei gleichzeitigem Anstieg der Wasserstoffkonzentration im Metall zunimmt.

Die Plateaudrücke, die in der Literatur zumeist als Dissoziationsdruck bezeichnet werden, sind für die jeweiligen Materialsysteme charakteristisch und reflektieren die Stabilität der jeweiligen Hydride (siehe Gleichung 2.6). Stabile Hydride benötigen eine hohe Temperatur um einen bestimmten Dissoziationsdruck zu erreichen. Durch Aufnahme solcher Isothermen bei verschiedenen Temperaturen lässt sich ein Phasendiagramm erstellen, wie durch die gepunktete Linie im linken Teil der Abbildung 2.1 angedeutet ist. In Bereich III ist das Material vollständig in die β -Phase umgewandelt. Eine weitere Erhöhung der Wasserstoffkonzentration lässt sich nur durch eine starke Erhöhung des Wasserstoffdrucks erreichen.

Die beschriebenen Reaktionen lassen sich in zwei Wasserstoff-Metall Reaktionsgleichungen zusammenfassen:



In den Gleichungen bedeuten M =Metall und H_2 =Wasserstoffgas. Bei der zweiten Gleichung wurde zur Vereinfachung angenommen, dass die Wasserstoffkonzentration y in der α -Phase gering ist. Im Zweiphasengebiet (Bereich II) sind α -Phase, β -Phase und Wasserstoffgas im Gleichgewicht und es gilt die bekannte Beziehung zwischen der freien Standardreaktionsenthalpie ΔG_R^\ominus und der Gleichgewichtskonstanten K :

$$\Delta G_R^\ominus = -RT \ln K \quad (2.3)$$

Aus der Definition der freien Standardreaktionsenthalpie folgt:

$$\Delta G_R^\ominus = \Delta H_R^\ominus - T \Delta S_R^\ominus, \quad (2.4)$$

wobei ΔH_R^\ominus und ΔS_R^\ominus die Standardreaktionsenthalpie bzw. die Standardreaktionsentropie sind. Die Gleichgewichtskonstante K lässt sich durch die Aktivitäten a_i der Edukte und Produkte der Reaktion ausdrücken und bei Annahme, dass die Aktivitäten der festen Phasen $a_{MH_x} = a_{MH_y} = 1$ sind, durch den Wasserstoffdruck p_{H_2} .

$$K = \frac{a_{MH_x}}{a_M a_{H_2}^g} = \left(\frac{p^\ominus}{p_{H_2}} \right)^{x/2} \quad (2.5)$$

Aus den Gleichungen 2.3 bis 2.5 erhält man die bekannte Van 't Hoff Gleichung (2.6).

$$\ln \left(\frac{p_{H_2}}{p^\ominus} \right) = \frac{2}{x} \frac{\Delta_R H^\ominus}{RT} - \frac{2}{x} \frac{\Delta_R S^\ominus}{R} \quad (2.6)$$

Gleichung 2.6 besagt, dass die Dissoziationsdrücke bei logarithmischer Auftragung gegen die reziproke Temperatur auf einer Geraden mit der Steigung $\Delta_R H^\ominus$ und dem Achsenabschnitt $\Delta_R S^\ominus$ liegen (siehe Abbildung 2.1 rechte Seite), so dass aus einer solchen Auftragung die thermodynamischen Eigenschaften der Metall-Wasserstoff-Systeme bestimmt werden können. Gleichung 2.6 wurde aus der Reaktionsgleichung 2.1 bzw. 2.2 hergeleitet, die die Umsetzung eines Mols Metallhydrid beschreibt. In der Regel werden die Reaktionsenthalpien und -entropien in der Literatur pro Mol H_2 angegeben, so dass in Gleichung 2.6 der Vorfaktor $\frac{2}{x}$ wegfällt. Die Standard-Reaktionsenthalpien der meisten Hydride liegen im Bereich von -30 bis $-150 \text{ kJ/mol } H_2$. Demgegenüber sind die Reaktionsentropien vergleichsweise konstant und liegen bei etwa $-130 \text{ J/mol } H_2 \text{ K}$, was näherungsweise dem Entropieverlust des Wasserstoffgases beim Lösen im Metall entspricht. Dies bedeutet, dass die Dissoziationsdrücke bei einer gegebenen Temperatur hauptsächlich durch die Standardreaktionsenthalpien bestimmt sind.

Da das Zweiphasengebiet einem Gleichgewicht zweier Phasen entspricht, sollte der Dissoziationsdruck unter isothermen Bedingungen bei der Desorption der gleiche sein wie bei der Wasserstoffabsorption. Experimentell findet man jedoch, dass der Dissoziationsdruck bei der Absorption von Wasserstoff gewöhnlich höher ist als bei der Desorption [Qia1988, Sch1992] (Abbildung 2.2). Der Unterschied der Dissoziationsdrücke zwischen Wasserstoffabsorption und -desorption wird als Hysterese bezeichnet. Hysteresen zeigen eine komplizierte Abhängigkeit von der Vorgeschichte der Probe wie Heizen und Hydrier/Dehydrier-Zyklieren der Proben. Außerdem sind Hysteresen von verschiedenen Faktoren wie Temperatur und Zusammensetzung [Qia1988] abhängig. Im allgemeinen werden Hysteresen mit zunehmender Temperatur und nach wenigen Hydrier/Dehydrier-Zyklen kleiner. Hysteresen sind normalerweise größer bei dynamischer Messung von Druck-Konzentrationsisothermen als bei statischer Messung. Thermodynamische Ursprünge für Hysteresen werden in den meisten Theorien mit der Gitterausdehnung während der Hydrierung in Verbindung gebracht. Diese beträgt je nach Metall-Wasserstoff-System bis zu etwa 30 Vol% und führt zu reversiblen elastischen und irreversiblen plastischen Verformungen [Qia1988],[Sch1992].

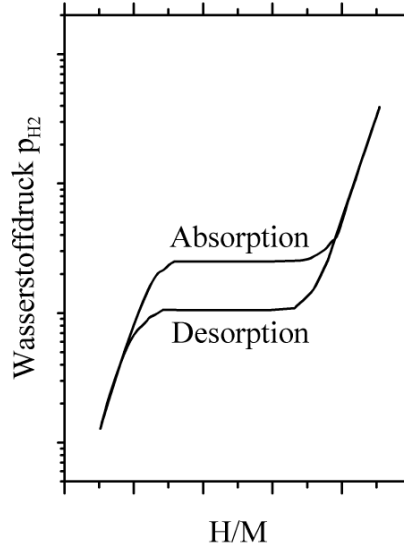


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung von Hysteresen in Metall-Wasserstoff-Systemen. Der Dissoziationsdruck bei der Absorption ist höher als bei der Desorption.

2.1.2 Wasserstofflöslichkeit bei kleinen Drücken

Wie im letzten Abschnitt erläutert wurde, löst sich Wasserstoff bei kleinen Wasserstoffdrücken im Metall auf Zwischengitterlücken (α -Phase). In diesem Abschnitt soll eine Beziehung hergeleitet werden, die die Wasserstoffkonzentration im Metall mit dem Wasserstoffdruck in Beziehung setzt und als Sievert'sches Gesetz bekannt ist.

Steht die Probe mit freiem Wasserstoffgas im Gleichgewicht, so ist das chemische Potential $\mu_{H_2}^g$ des Wasserstoffs im Gas gleich dem chemischen Potential μ_H^α des Wasserstoffs im Metall.



$$\mu_{H_2}^g = 2\mu_H^\alpha \quad (2.8)$$

Bei niedrigen Drücken lässt sich das „freie“ Gas als ideales Gas behandeln und das chemische Potential lässt sich schreiben [Ale1969]:

$$\mu_{H_2}^g = -d^g + kT \ln \frac{p_{H_2}}{p_0} \quad , \quad (2.9)$$

mit der Dissoziationsenergie des Wasserstoffs d^g (4,46 eV). $p_0(T)$ lässt sich aus der Zustandssumme für H_2 -Moleküle berechnen:

$$p_0 = \frac{(kT)^2 \Theta}{h^2} \left(\frac{kT m_{H_2}}{2\pi} \right)^{3/2} \quad , \quad (2.10)$$

hierbei ist Θ das Trägheitsmoment des H_2 -Moleküls.

Betrachtet man den gelösten Wasserstoff in den Zwischengitterplätzen als eine Art Mischkristall mit dem Anteil an besetzten Leerstellenplätzen (x) und dem Anteil an unbesetzten Leerstellenplätzen ($1 - x$), so erhält man für das chemische Potential der Wasserstoffatome in der α -Phase:

$$\mu_H^\alpha = -d_\alpha - Ts_\alpha + kT \ln \frac{x}{1-x} + \Delta\mu_H(x) \quad (2.11)$$

dabei sind:

- d_α : Lösungsenergie beim Einbringen des Wasserstoffatoms in das Metallgitter

- s_α : Lösungsentropie, z.B. durch Änderung der Schwingungsentropie
- $kT \ln \frac{x}{1-x}$: Konfigurationsterm der Wasserstoffatome verteilt auf die Zwischengitterlücken
- $\Delta\mu_H = \Delta\mu_{H+} + \Delta\mu_{e-}$: Abweichung vom idealen Verhalten¹, mit
 - $\Delta\mu_{H+}$: elastischer Anteil der H-H-Wechselwirkung
 - $\Delta\mu_{e-}$: elektronischer Anteil der H-H-Wechselwirkung

Bei sehr kleinen Wasserstoffkonzentrationen verhält sich Wasserstoff im Gitter wie ein ideales Gittergas. Im Gleichgewicht zwischen Gittergas und freiem Gas erhält man durch Gleichsetzen der jeweiligen chemischen Potentiale (Gleichung 2.11 und 2.9) eine Gleichung, die als Sievertssches Gesetz bekannt ist (Gleichung 2.12). Dieses sagt eine Wurzelabhängigkeit der gelösten Wasserstoffkonzentration vom Druck voraus und wird gemeinhin als Nachweis für die atomare Lösung des Wasserstoffs im Gitter bezeichnet ([Ale1969]):

$$x = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{2}} \exp(s_\alpha k) \exp\left(\frac{d_\alpha - (1/2d_g)}{kT}\right) = \frac{1}{K} * \sqrt{\frac{p}{p_0}} \quad (2.12)$$

Dabei wurde der Term $\Delta\mu_H(x)$, der die Nichtidealität beschreibt, vernachlässigt. Außerdem wurde angenommen, dass x klein ist, so dass im Nenner des Konfigurationsterms $(x/(1-x))$ x gegenüber 1 vernachlässigt wurde. Die Konstante K wird als Sievertssche Konstante bezeichnet. Die Temperaturabhängigkeit und absolute Größe der Wasserstofflöslichkeit ist durch die Differenz $d_\alpha - (1/2d_g)$ (Lösungsenthalpie) bestimmt. Für $2d_\alpha > d_g$ (exotherme Lösung) ist die Energie, die beim Lösen des Wasserstoffs im Metallgitter frei wird, größer als die Energie, die für die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls aufgewendet werden muss. Exotherme Löslichkeiten findet man z.B. in Metallen wie Pd, V oder Ti, bei denen die Löslichkeiten vergleichsweise groß sind und mit fallender Temperatur noch ansteigen. Im Gegensatz dazu ist die Wasserstofflöslichkeit in Mg, Cr, Mn, Pt oder Ni endotherm, mit einer geringen Löslichkeit.

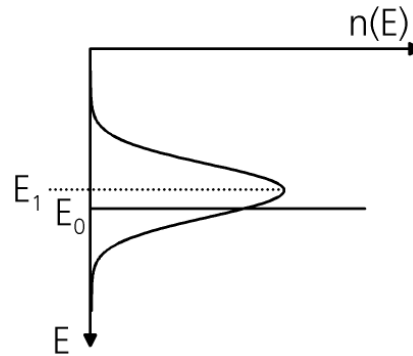
2.1.3 Eigenschaften amorpher und nanokristalliner Metalle

Amorphe und nanokristalline Metalle und Legierungen können auf verschiedene Arten erzeugt werden. Neben Vakuum-Dünnschichttechniken wie z.B. Verdampfen oder Sputtern können solche metastabilen Systeme auch durch mechanisches Legieren [Eli1999] hergestellt werden. Die Wechselwirkung von Wasserstoff mit amorphen und nanokristallinen Metallen und Legierungen wurde in den letzten 25 Jahren intensiv untersucht ([Eli1999], [Mue1987a], [Mue1987b]). In einigen amorphen Metallen wie z.B. Zr50Ni50 ([Eli1999]) wurde eine Unterdrückung des Zweiphasengebietes beobachtet. Weiter zeigen amorphe Metalle oft schon bei niedrigen Wasserstoffdrücken eine steigende Diffusionsrate bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration im Metallgitter.

Um diese Phänomene zu erklären, wurde von Kirchheim et al. [Kir1982], [Eli1999] ein Modell vorgeschlagen, bei dem angenommen wird, dass Wasserstoff in amorphen Metallen

¹Die Wechselwirkungen zwischen den Wasserstoffatomen werden durch das Metallgitter übertragen. Während die elastische Wechselwirkung durch die Verzerrung des Metallgitters hervorgerufen wird, spielt für die elektronische Wechselwirkung die elektronische Zustandsdichte am Fermi-niveau E_F eine Rolle. In einem einfachen Bild (protonisches Modell [Bro1965]) geht man davon aus, dass der Wasserstoff Elektronen an das Metall abgibt, elektronische Zustände am Fermi-niveau auffüllt und somit zu einem positiven Beitrag zum chemischen Potential des Wasserstoffatoms führt ($\Delta\mu_{e-}$). Das Proton wiederum führt zu elastischen Spannungen im Gitter, die für zwei benachbarte Protonen geringer sind als für zwei isolierte Protonen. Dieser Beitrag führt zu einer anziehenden Wechselwirkung zwischen den Protonen ($\Delta\mu_{H+}$).

Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der Verteilung $n(E)$ an interstitiellen Platzenergien für Wasserstoff in nanokristallinen Materialien. Die Gauß-Verteilung mit Maximum bei der Energie $E = E_1$ ist verknüpft mit den Korngrenzen, während die δ -Funktion bei der Energie $E = E_0$ Plätzen in den Kristalliten entspricht (nach Mütschele et al. [Mue1987a]). Bei amorphen Metallen ergibt sich einzig eine Gaußförmige Verteilung an Energien.



aufgrund des Fehlens einer langreichweitigen Ordnung verschiedene Plätze besetzen kann. Diese unterscheiden sich wegen chemischer und struktureller Unterschiede in ihrer energetischen Lage, so dass davon ausgegangen wird, dass eine breite Verteilung an Energien für interstitiell gelösten Wasserstoff vorliegt (siehe Abbildung 2.3). Beim Lösen des Wasserstoffs im Gitter werden demnach zuerst die energetisch günstigeren Zwischengitterlücken besetzt. Bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration werden nach und nach Plätze mit höherer Energie besetzt.

Experimentell findet man z.B. in einem Experiment mittels thermischer Desorptionsspektroskopie eine breite konzentrationsabhängige Verteilung an Desorptionstemperaturen [Eli1999], was als Hinweis auf solch eine Verteilung von Zwischengitterlücken-Energien betrachtet wird. Aus dem gleichen Grund wird für die Wasserstofflöslichkeit in amorphen Metallen schon bei niedrigen Drücken eine Abweichung vom Sievertschen Verhalten (Gleichung 2.12) gefunden [Eli1999]. Wegen der Besetzung der höherenergetischen Lagen bei Zunahme der Wasserstoffkonzentration wird oft auch eine Zunahme der Diffusionsrate mit steigender Wasserstoffkonzentration beobachtet. Dies wird darauf zurückgeführt, dass die höherenergetischen Wasserstoffplätze eine geringere Aktivierungsenergie für die Diffusion besitzen.

Ein ähnliches Bild lässt sich auch für nanokristalline Materialien aufstellen ([Mue1987a], [Mue1987b]), wenn man davon ausgeht, dass nanokristalline Materialien schematisch aus zwei Bereichen bestehen. Den kristallinen Bereichen, in denen sich Wasserstoff wie in polykristallinen Materialien verhält und den Korngrenzen, in denen, ähnlich den amorphen Metallen, eine Verteilung an Plätzen mit unterschiedlichen Energien vorhanden ist. Als Beispiel fanden Mütschele und Kirchheim [Mue1987a, Mue1987b] bei der Untersuchung von nanokristallinem Palladium, dass das Zweiphasengebiet im Vergleich zu polykristallinem Palladium (Kristallitdurchmesser $20\ \mu\text{m}$) schmaler ausfällt und die Löslichkeit in der α -Phase erhöht ist. Sie führten dies darauf zurück, dass sich im nanokristallinen Material nur das Korninnere in die β -Phase umwandelt, während die Umwandlung im Korngrenzenbereich unterdrückt ist. Die Wasserstofflöslichkeit im Bereich der α -Phase ist aufgrund der größeren Löslichkeit in den Korngrenzen (Segregation) gegenüber polykristallinem Palladium mit einem geringeren Anteil an Korngrenzen erhöht.

Als weiteres Beispiel wurde von Mütschele et al. [Mue1987a] die Diffusionskonstante von Wasserstoff in nanokristallinem Palladium mit der Diffusionskonstante in einkristallinem Palladium verglichen. Während die Diffusionskonstante in einkristallinem Palladium bei Wasserstoffkonzentrationen $H/Pd < 0,005$ unabhängig von der Konzentration ist, ändert sich der Diffusionskoeffizient in nanokristallinem Palladium um mehr als eine Größenordnung. Die Diffusionskonstante ist dabei in nanokristallinem Palladium bei sehr kleinen Wasserstoffkonzentrationen geringer als in einkristallinem Palladium und übersteigt die Diffusionskonstante in einkristallinem Palladium bei Erhöhung der Wasserstoffkonzentration. Qualitativ lässt sich

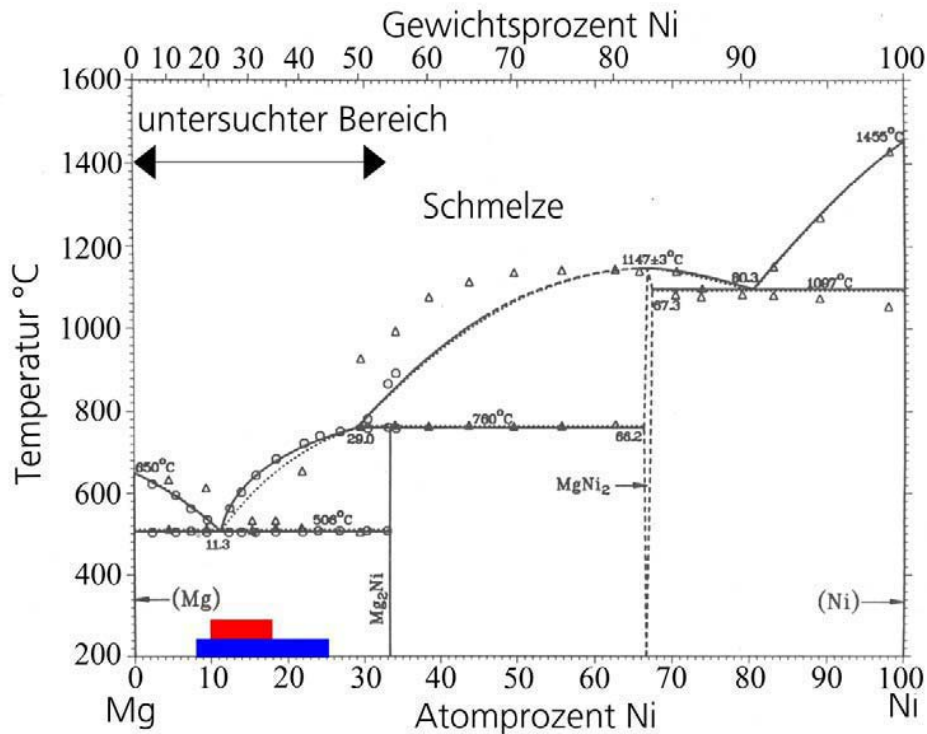


Abbildung 2.4: Gleichgewichtsphasendiagramm des Systems Mg-Ni, (nach [Nay1988]). Eingezeichnet sind die Bereiche, in denen von Sommer et al. [Som1980] bei schnellem Abschrecken von Schmelzen teilweise (8 bis 25 at% Ni, blauer Balken) bzw. komplette (10 bis 18 at% Ni, roter Balken) glasartige amorphe Metalle gefunden wurden. In dieser Arbeit wurden neben reinen Mg-Schichten Mg_xNi -Schichten mit Zusammensetzungen von Mg_2Ni bis Mg_{16}Ni untersucht.

dieses Verhalten mit der in Abbildung 2.3 dargestellten Verteilung an Platzenergien für Wasserstoff in nanokristallinem Palladium erklären, da bei nanokristallinem Palladium aufgrund der höheren Löslichkeit in den Kongrenzen die Wasserstoffdiffusion in den Korngrenzen gemessen wird. Bei geringen Wasserstoffkonzentrationen besetzt Wasserstoff niederenergetische Plätze mit höherer Aktivierungsenergie für Diffusion. Mit zunehmender Wasserstoffkonzentration besetzt Wasserstoff auch höherenergetischere Plätze, was zu einem Anstieg der Diffusionskonstante führt.

2.1.4 Das System Mg-Ni

Wie in der Einleitung beschrieben, wurden in dieser Arbeit Mg_xNi -Schichten mit unterschiedlichen Zusammensetzungen hergestellt und untersucht. In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Eigenschaften dieses Materialsystems im metallischen Zustand wie auch die Eigenschaften der auftretenden Hydridphasen beschrieben werden.

Die Metalle Magnesium (hexagonale Struktur) und Nickel (kfz-Struktur) lösen sich im Gleichgewicht nur zu einem vernachlässigbaren Anteil ineinander². Im Gleichgewichtsphasendiagramm (Abbildung 2.4) ist dies an den fehlenden Mischungsbereichen der beiden Metalle

²Die Löslichkeit von Ni in Mg beträgt bei 500°C 0.04 At% Ni, während die Löslichkeit von Mg in Ni bei 1100°C 0.2 At% beträgt [Nay1988].

	D [cm^2/s] bei $T = 300 \text{ K}$	Q [kJ/mol]	Methode	Referenz
Mg ₂ Ni	$1,3 \cdot 10^{-9}$	27	QNS	[Toe1982]
Mg	$9,8 \cdot 10^{-7}$	24,1	Perm	[Nis1999]
Mg	$4,1 \cdot 10^{-9}$	40	V_{Hydrid}	[Ren1978]

Tabelle 2.1: Wasserstoff-Diffusionskonstanten D und Aktivierungsenergie Q der Diffusion in den α -Phasen von Mg und Mg₂Ni. Die Diffusionskonstanten bei 300 K wurden aus Werten der Aktivierungsenergie und des Vorfaktors D_0 aus den zitierten Veröffentlichungen berechnet. Methoden: QNS = Quasielastische Neutronenstreuung; Perm = Permeationsmessung; V_{Hydrid} = Wachstumsgeschwindigkeit Magnesiumhydrid.

	Dichte ρ [g/cm^3]	Referenz
Mg	1,748	[Han1938]
Mg ₂ Ni	3,44	[Hir1981]

Tabelle 2.2: Dichten der Phasen Mg und Mg₂Ni.

zu erkennen. Demgegenüber treten zwei stöchiometrische intermetallische Verbindungen auf, Mg₂Ni und MgNi₂. Beide besitzen eine hexagonale Struktur. Im Phasendiagramm in Abbildung 2.4 sind außerdem Bereiche markiert, in denen Sommer et al. [Som1980] durch schnelles Abschrecken einer Schmelze glasartige amorphe Phasen herstellen konnten. Vollständig amorphe Strukturen (in Abbildung 2.4 durch einen roten Balken gekennzeichnet) konnten die Autoren für Zusammensetzungen von Mg_{4,6}Ni (18 At% Ni) bis Mg₉Ni (10 At% Ni) finden. Teilweise amorphe Strukturen (in Abbildung 2.4 blauer Balken) fanden sie von Mg₃Ni (25 At% Ni) bis Mg_{11,5}Ni (10 At% Ni).

Aus den metallischen Phasen Mg und Mg₂Ni können die beiden Hydride MgH₂ und Mg₂NiH₄ gebildet werden, während von der intermetallischen Phase MgNi₂ keine Hydridphase bekannt ist. Da sich die Arbeit auf schaltbare Spiegel mit Schalteigenschaften von spiegelnd zu transparent konzentriert, wurden Schichten mit Zusammensetzungen von reinem Mg bis hin zu stöchiometrischen Mg₂Ni-Schichten untersucht. In beiden Systemen, Mg/MgH₂ und Mg₂Ni/Mg₂NiH₄ treten bei der Bildung der Hydridphasen Volumenzunahmen von 32 Vol% auf [Ric2001].

Die Wasserstofflöslichkeiten (α -Phasen) der beiden metallischen Phasen Mg und Mg₂Ni sind sehr unterschiedlich. Während die Löslichkeit für Mg₂Ni bei etwa 573 K und Gleichgewichtsdruck etwa 0,1 Wasserstoffatom/Metallatom (Mg₂NiH_{0,3} [Rei1968]) beträgt, ist die Wasserstofflöslichkeit in Magnesium aufgrund seines endothermen Charakters gering und beträgt bei 300 K und einem Wasserstoffdruck von 0,1 Pa etwa $1,5 \cdot 10^{-7}$ Wasserstoffatome/Magnesiumatom. Die Löslichkeit für Magnesium wurde dabei aus der Löslichkeitskonstanten K berechnet, die von Nishimura et al. [Nis1999] aus Wasserstoff-Permeationsmessungen von Magnesiumschichten bei etwa 200°C bestimmt wurde.

In Tabelle 2.1 sind weiterhin die Diffusionskonstanten von Wasserstoff in den beiden Phasen bei 300 K angegeben. Die Diffusionskonstanten von Wasserstoff in Metallen sind bei Raumtemperatur verglichen mit anderen interstitiell gelösten Atomen wie O oder C sehr hoch. Wie der Tabelle entnommen werden kann, variieren die Werte für die Diffusionskonstante von Magnesium beträchtlich. Dennoch kann für die Diskussion im experimentellen Teil festgehalten werden, dass die Diffusionskonstante von Wasserstoff in beiden metallischen Phasen bei Raumtemperatur in der Größenordnung von $10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen.

In den folgenden Unterabschnitten werden die elektronischen Strukturen und die Eigen-

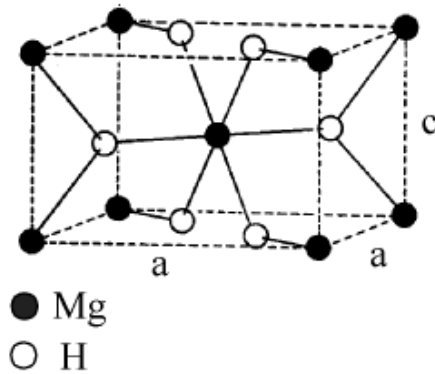


Abbildung 2.5: Tetragonale Rutilstruktur der Phase MgH_2 bei moderaten Drücken und Temperaturen. Die Magnesiumatome besetzen die Positionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$. Vier Wasserstoffatome besetzen die Positionen $(x,x,0)$, $(1-x, 1-x, 0)$, $(\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2})$ und $(\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+x, \frac{1}{2})$.

schaften der beiden Hydridphasen Mg_2NiH_4 und MgH_2 erläutert.

Struktur und Eigenschaften der Phase MgH_2

Bei moderaten Drücken und Temperaturen kristallisiert MgH_2 in der tetragonalen Rutilstruktur [Yu1988], [Vaj2002] (Abbildung 2.5). Die Rutil-Struktur von MgH_2 besitzt ähnliche Gitterparameter wie MgF_2 (Tabelle 2.3). Magnesium, das die Positionen $(0,0,0)$ und $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ besetzt, wird in dieser Struktur oktaedrisch von Hydridionen umgeben. Bei höheren Drücken und Temperaturen wandelt sich MgH_2 von der Rutilstruktur in eine orthorhombische Struktur um. Vajeeston et al. [Vaj2002] berechneten mittels Dichte-Funktional-Theorie den Druck bei der Umwandlung der Rutilstruktur in die orthorhombische Struktur zu 0,39 GPa. Auch in der orthorhombischen Struktur ist Mg oktaedrisch von Hydridionen umgeben, wobei die Oktaeder stark verzerrt sind. Die Energiedifferenz der beiden Strukturen ist beim Gleichgewichtsvolumen der Rutilstruktur sehr gering [Vaj2002]. Die orthorhombische Struktur wird häufig als Nebenprodukt bei der Hochdrucksynthese von z.B. Mg_2NiH_4 gefunden [Vaj2002]. Bei höheren Drücken werden weitere strukturell unterschiedliche Phasen gefunden [Vaj2002].

Der Bindungscharakter der Phase MgH_2 ist überwiegend ionisch, wegen der geringeren Elektronegativitätsdifferenz zwischen Magnesium und Wasserstoff gegenüber Alkalimetallen und Wasserstoff aber weniger ionisch als bei Alkalimetallhydriden [Yu1988]. Yu et al. [Yu1988] berechneten mittels Dichte-Funktional-Theorie mehrere Eigenschaften von MgH_2 in der Rutilstruktur. Aus Valenzladungsverteilungen schlossen die Autoren, dass sich etwa 19% der Elektronen in interstitiellen Plätzen befinden. Die Ladungsverteilung gaben sie mit Mg^{2+} und $\text{H}^{-0,6}$ an.

Die Bandstruktur von MgH_2 zeigt das typische Verhalten eines Isolators. Die Bandlücke wurde von Yu et al. [Yu1988] aus Bandstrukturberechnungen zu 3,06 eV bestimmt. Dies ist etwa 40 % kleiner als experimentell bestimmte Werte von 5,16 eV [Yu1988] bzw. 5,6 eV [Isi2003]. Die Unterschätzung der Bandlücke ist dabei typisch für Berechnungen von Halbleitern und Isolatoren mit der verwendeten Methode (Local-Density Approximation [Yu1988]). Die Wasserstoff-basierenden Valenzbänder sind aufgrund des kleinen minimalen Wasserstoff-Wasserstoff Abstandes $((\text{H-H})_{\min})$ von 2,48 Å mit 6 eV vergleichsweise stark aufgeweitet [Hae2002]. Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion



beträgt -74 kJ/mol H_2 [Mue1968]. Bei Raumtemperatur erhält man damit aus Gleichung 2.6 mit dem Wert der Standardreaktionsentropie von -135 J/mol H_2 [Mue1968] einen Disso-

Gitterparameter bzw. Eigenschaft	experimenteller Wert	Referenz
a	4,517 Å	[Yu1988]
c	3,020 Å	[Yu1988]
c/a	0,669	[Yu1988]
x	0,306	[Yu1988]
minimaler Abstand (H-H) _{min}	2,48 Å	[Yu1988]
Dichte ρ	1,42 g/cm ³	[Yu1988]
$\Delta_R H^\ominus$	-74 kJ/mol H ₂	[Mue1968]
$\Delta_R S^\ominus$	-135 J/mol H ₂	[Mue1968]
p_{Diss} (300 K)	0,12 Pa	aus Gleichung 2.6
D [cm ² /s] (623 K)	$\leq 2,5 \cdot 10^{-9}$	[Toe1982]
D [cm ² /s] (300 K)	10^{-16}	[Spa1993, Bow2002]
Bandlücke E _g , experimentell	5,16 eV	[Yu1988]
	5,6 eV	[Isi2003]

Tabelle 2.3: Gitterparameter (Definition siehe Abbildung 2.5) nach [Yu1988] und Eigenschaften von MgH₂. (H-H)_{min} = minimaler Abstand zwischen den Wasserstoffatomen.

ziationsdruck von etwa 0,1 Pa.

Eine weitere wichtige Eigenschaft ist die sehr geringe Mobilität des Wasserstoffs in der MgH₂-Phase [Ryd1989], [Kro1990], [Zhd1993]. Gemessene Werte der Diffusionskonstanten von Wasserstoff in MgH₂ sind in der Literatur wenige angegeben. Töpler et al. [Toe1982] geben aus Neutronenstreuexperimenten eine obere Grenze für die Wasserstoffdiffusionskonstante in MgH₂ an. Der Wert ist bei 350 °C mindestens drei Größenordnungen kleiner als der von Renner et al. [Ren1978] für die α -Phase angegebene Wert. Bowman et al. [Bow2002] geben in ihrem Übersichtsartikel über Metallhydride für Raumtemperatur einen Wert von 10^{-16} cm²/s an, der von Spatz et al. [Spa1993] aus zeitabhängigen XPS-Messungen gewonnen wurde. Allerdings nehmen Spatz et al. [Spa1993] in ihrem Modell zur Berechnung des Diffusionskoeffizienten an, dass die Wasserstoffdiffusion nur durch nicht hydrierte Bereiche stattfindet und bezeichnen ihren Diffusionskoeffizienten als Gesamtdiffusionskoeffizienten in Magnesium. Der Diffusionskoeffizient für Magnesium ist laut Messungen anderer Autoren (siehe Tabelle 2.1) jedoch um Größenordnungen größer, so dass bei dieser Messung nicht klar ist, welcher Diffusionskoeffizient von den Autoren bestimmt wurde.

Die geringe Mobilität von Wasserstoff in MgH₂ ist mit ein Grund für die langsame Kinetik der Hydrierung, worauf in Abschnitt 2.3.1 näher eingegangen wird.

In Tabelle 2.3 sind die wichtigsten Strukturparameter und Eigenschaften der Phase MgH₂ zusammengefasst.

Struktur und Eigenschaften der Phase Mg₂NiH₄

Mg₂NiH₄ wurde zuerst von Reilly und Wiswall [Rei1968] hergestellt und gehört zur Gruppe der komplexen Übergangsmetallhydride [Yvo1998], [Yvo2004]. Wie bereits erwähnt wurde, besitzt diese Klasse von Metallhydriden komplexe Anionen und ein- oder zweiwertige Metallkationen aus Alkali- und Erkalalimetallen oder auch Lanthaniden. Neben mononuklearen Komplexstrukturen, sind auch polynukleare Komplexstrukturen³ möglich. Manche Verbindungen besitzen außerdem H⁻¹-Anionen, die nur an die Kationen gebunden sind. Die

³Damit sind Komplexe mit mehreren Übergangsmetallatomen gemeint, die durch Übergangsmetall-Wasserstoff-Übergangsmetall Brücken oder Übergangsmetall-Übergangsmetall Brücken verbunden sind.

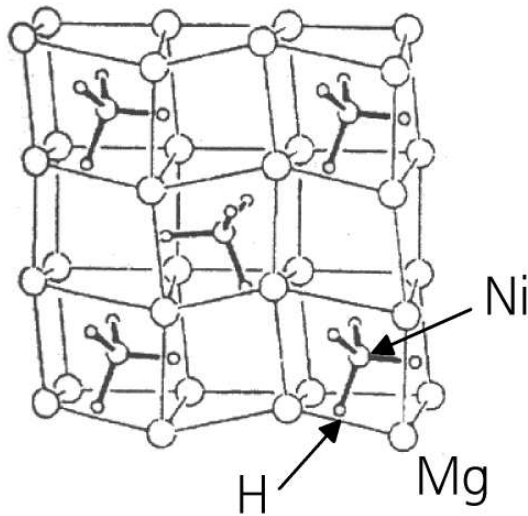


Abbildung 2.6: Monokline Tieftemperaturstruktur von Mg_2NiH_4 (nach [Yvo1998]).

meisten Komplex-Verbindungen sind nichtmetallisch und es sind eine Vielzahl an Komplex-Geometrien [Yvo1998], [Fir1998], [Bay1999] bekannt⁴.

Mg_2NiH_4 ist eines der wenigen komplexen Hydride, die sich aus stabilen metallischen Verbindungen (Mg_2Ni) bilden⁵. Es besteht aus den (idealisiert) tetraedrisch koordinierten komplexen Anionen $[\text{Ni}(0)\text{H}_4]^{4-}$ und Mg^{2+} als Kationen. Während der Umwandlung zwischen Mg_2Ni und Mg_2NiH_4 kommt es zu einer reversiblen Umordnung des Metallatomgitters [Mye2002]. Die Verbindung besitzt zwei Strukturen, eine kubische Hochtemperaturstruktur und eine monokline Tieftemperaturstruktur [Mye2002]⁶. Die Metallatome der Hochtemperaturstruktur besetzen eine Antifluoritanordnung, wobei die $[\text{NiH}_4]$ -Einheiten von Mg kubisch umgeben sind. In dieser Struktur formen die $[\text{NiH}_4]$ -Einheiten einen verzerrten Tetraeder [Gar1999]. Die Tieftemperaturphase stellt im Wesentlichen eine Verzerrung der Hochtemperaturphase dar. Dabei ist die Antifluoritanordnung der Metallatome stark verzerrt beibehalten [Mye2002]. Andererseits ist die $[\text{NiH}_4]$ -Einheit in der Tieftemperaturstruktur eher ein regulärer Tetraeder als in der Hochtemperaturstruktur. Die Umwandlungstemperatur von der Tieftemperaturphase zur Hochtemperaturphase liegt bei etwa 235 °C [Hae2002]. In Abbildung 2.6 ist die monokline Tieftemperaturstruktur dargestellt (nach [Yvo1998]).

Die Erscheinung des Mg_2Ni -Hydrids wurde schon von Reilly et al. [Rei1968] als nicht metallisch rostfarben bezeichnet. Myers et al. [Mye2002] berechneten verschiedene Eigenschaften wie z.B. die dielektrische Funktion verschiedener Strukturen des Mg_2Ni -Hydrids mittels Dichte-Funktional-Theorie. Die optische Bandlücke der monoklinen Tieftemperaturphase wurde als indirekt identifiziert und zu etwa 1,9 eV angegeben.

Die Bandstruktur und der halbleitende Charakter der Phase lässt sich am einfachsten im klassischen Kristallfeld- oder Molekülorbital-Bild eines tetraedrischen Komplexes veranschaulichen. In Abbildung 2.7 sind auf der linken Seite die Molekülorbitale des $[\text{NiH}_4]^{4-}$ -Komplexes bei Annahme einer regulär tetraedrischen Geometrie dargestellt. Für die Bindungen zwischen Metall und Wasserstoffliganden wurde eine sp^3 -Hybridisierung der Ni-Orbitale angenommen. Die Ni-d-Orbitale sind aufgrund des tetraedrischen Ligandenfeldes in t_2 - und e -Niveaus auf-

⁴Bis 2003 wurden über 30 Komplexe in mehr als 70 Verbindungen identifiziert [Yvo2004].

⁵Als Gegenbeispiel sei hier das Mg_2FeH_6 erwähnt, das sich durch die Reaktion $2 \text{Mg} + \text{Fe} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{Mg}_2\text{FeH}_6$ bildet. Mg und Fe bilden keine intermetallische Verbindung.

⁶Neben diesen zwei Strukturen wird in der Literatur noch eine weitere Tieftemperaturphase diskutiert, die man bei Abkühlen der Hochtemperaturphase erhält [Nor1986]. Diese zeichnet sich gegenüber der Tieftemperaturphase durch eine Zwillingsgrenze auf Einheitszellebene aus

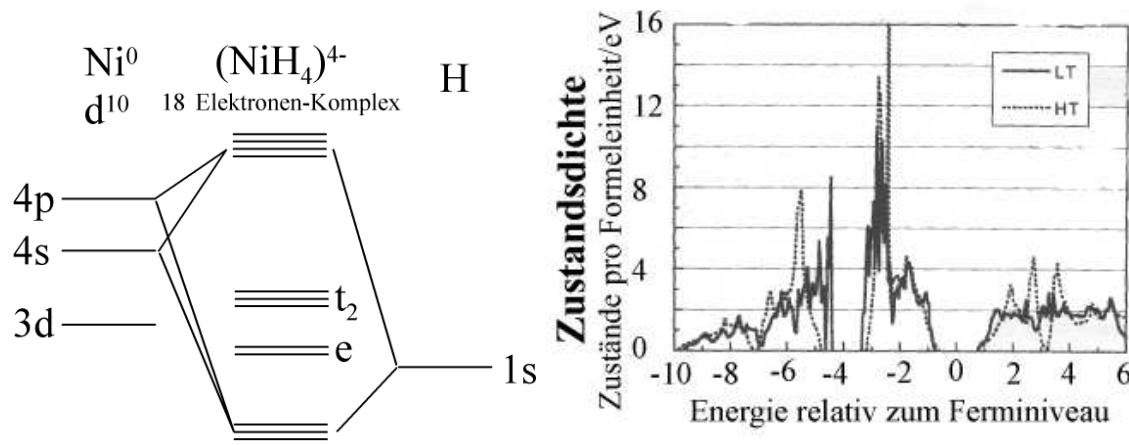


Abbildung 2.7: **Links:** Klassisches Kristallfeld- oder Molekülorbital-Bild regulär tetraedrischen $[\text{NiH}_4]^{4-}$ -Komplexes. Beschreibung mittels sp^3 -Hybridisierung der Ni-Orbitale und Ligandenfeldaufspaltung der Ni-d Orbitale. **Rechts:** Berechnete Zustandsdichte aus [Mye2002]: HT: Hochtemperaturstruktur mit regulärem Tetraeder, die nicht die stabile Struktur darstellt. LT: monokline Tieftemperaturstruktur.

gespalten [Chr1969], [Hof1988], [Bay1999]. Die bindenden Molekülorbitale haben dabei eher Wasserstoffcharakter. Mit den 4 Elektronen, die von den Magnesiumatomen auf den $[\text{NiH}_4]$ -Komplex übertragen werden, besitzt der Komplex 18 Elektronen. Diese füllen Orbitale bis zu den d-Orbitalen auf. Die Ähnlichkeit mit der berechneten Zustandsdichte von Myers et al. [Mye2002] auf der rechten Seite in Abbildung 2.7 ist offensichtlich, wenn man eine Überlappung der Orbitale zwischen benachbarten Moleküleinheiten im Festkörper berücksichtigt (Bänder). Da nur vollständig gefüllte Bänder vorliegen, ist das Material halbleitend.

Der genaue Bindungscharakter in komplexen Übergangsmetallhydriden war Gegenstand neuerer Diskussionen. Firman und Landis [Fir1998] erklärten basierend auf Valenzbindungskonzepten verschiedene Hydridkomplexstrukturen unter der Annahme, dass nur sd^n Hybridisierung des Zentralmetallatoms möglich ist. Dies wurde damit erklärt, dass die p-Orbitale (nächste Hauptschale) der Übergangsmetalle wegen einer zu hohen Anregungsenergie nicht zugänglich sind. Bayse und Hall [Bay1999] dagegen argumentierten, dass p-Orbitale zwar zugänglich sind, aber zunächst s- und d-Orbitale für eine Bindungsbildung begünstigt sind. Nach dem Bild von Bayse et al. müssten die Orbitale des Nickels (d^{10}) wegen der gefüllten d-Orbitale bei tetraedrischer Geometrie eine sp^3 Hybridisierung zeigen [Bay1999]. Häussermann et al. [Hae2002] untersuchten die Anteile der Zustandsdichte aus den verschiedenen Orbitalen und fanden, dass die tiefliegenden bindenden Bänder wenig Ni-p Charakter besitzen. Die Autoren schlossen daraus, dass Ni-p Zustände wenig zur Ligandenbindung beitragen und folgten in ihrer Veröffentlichung der Beschreibung von Firman et al. [Fir1998]. Da die genaue Art der Bindungen in den Komplexionen an dem grundsätzlichen Schema in Abbildung 2.7 nichts ändern, wurde die anschaulichere Beschreibung mit einer klassischen sp^3 -Hybridisierung gewählt. Aus beiden Beschreibungen folgen tiefliegende Bänder mit hauptsächlich H(1s) Charakter. Diese zeigen aufgrund der geringen (H-H)-Abstände von minimal 2,44 Å eine vergleichsweise große Dispersion. Über diesen Zuständen bilden die Ni-3d Bänder das Valenzband.

Die elektronische Struktur wird sehr stark von der Komplexgeometrie beeinflusst. Dies wurde von Garcia et al. [Gar1999] durch Berechnungen der elektronischen Struktur der Hochtemperaturphase bei Annahme unterschiedlicher Komplexgeometrien der $[\text{NiH}_4]$ -Einheit gezeigt. Die Geometrien in den Berechnungen waren quadratisch-planar, verzerrt tetraedrisch

Gitterparameter bzw. Eigenschaft	experimenteller Wert	
a	14,343 Å	[Hae2002]
b	6,4038 Å	[Hae2002]
c	6,4830 Å	[Hae2002]
Winkel β	113.52 °	[Hae2002]
Abstand (H-H) _{min}	2,44 Å	[Hae2002]
Dichte ρ	2,71 g/cm ³	[Hae2002]
$\Delta_R H^\ominus$	-64 kJ/mol H ₂	[Mue1968]
$\Delta_R S^\ominus$	- 121 J/mol H ₂	[Mue1968]
p_{Diss} (300 K)	1,5 Pa	aus Gleichung 2.6
D [cm ² /s] (300 K)	3,26 · 10 ⁻¹³	[Sen1987]
Bandlücke E _g experimentell	1,68 eV	[Lup1987]
	1,8 eV	[Loh2004a]

Tabelle 2.4: Gitterparameter nach [Hae2002] und Eigenschaften der monoklinen Tieftemperaturstruktur von Mg₂NiH₄. (H-H)_{min}= minimaler Abstand zwischen den Wasserstoffatomen.

(stabile Struktur) und regulär tetraedrisch. Während die elektronische Struktur einer regulär tetraedrischen Geometrie der [NiH₄]-Einheit der elektronischen Struktur der Niedertemperaturphase ähnlich ist (siehe auch Abbildung 2.7), überlappt das obere d-Band bei den anderen Geometrien aufgrund einer stärkeren Dispersion mit dem Leitungsband. Der Grund hierfür ist, dass das d_{x²-y²}-Orbital umso stärker mit den Orbitalen des Wasserstoffatoms hybridisiert, je mehr die Anordnung der Wasserstoffatome der quadratisch-planaren Geometrie gleicht. Die Dispersion dieses Bandes ist aus diesem Grund für eine quadratisch-planare Geometrie am größten und für die regulär tetraedrische Geometrie am geringsten. Daraus folgt für die quadratisch-planare Geometrie ein metallischer Charakter, während die regulär tetraedrische Struktur ein Halbleiter mit indirekter Bandlücke ist. Aus einem Vergleich der elektronischen Struktur eines hypothetischen Materials ohne Mg-Ionen fanden Garcia et al. [Gar1999] außerdem, dass die elektronische Struktur hauptsächlich durch die komplexe NiH₄-Einheit bestimmt ist und wenig durch die Magnesiumionen.

Die Standardreaktionsenthalpie der Reaktion



beträgt -64,6 kJ/mol H₂ [Mue1968]. Bei Raumtemperatur erhält man daraus mit der Standardreaktionsentropie von -121 J/mol H₂ einen Dissoziationsdruck von etwa 1,5 Pa. Die Wasserstoffdiffusion in der Phase Mg₂NiH₄ ist bei Raumtemperatur nach Werten aus der Literatur etwas größer als in MgH₂. Im Vergleich zur metallischen Struktur ist die Wasserstoffdiffusion allerdings auch in Mg₂NiH₄ um Größenordnungen geringer.

Die Gitterparameter und wichtigsten Eigenschaften der Phase Mg₂NiH₄ sind in Tabelle 2.4 zusammengefasst.

2.1.5 Eigenschaften anderer verwendeter Materialien

Wie in der Einleitung erwähnt wurde, sind die aktiven Schichten mit einer dünnen Katalysatorschicht aus Palladium bedeckt, die zudem die aktive Mg_xNi-Schicht vor Oxidation schützt. Neben dieser Katalysatorschicht wurden in der Untersuchung auch Zwischenschichten aus Vanadium und Mangan zwischen der aktiven Schicht und der Pd-Katalysatorschicht untersucht. In diesem Abschnitt sollen die wichtigsten Reaktionen dieser Materialien mit Was-

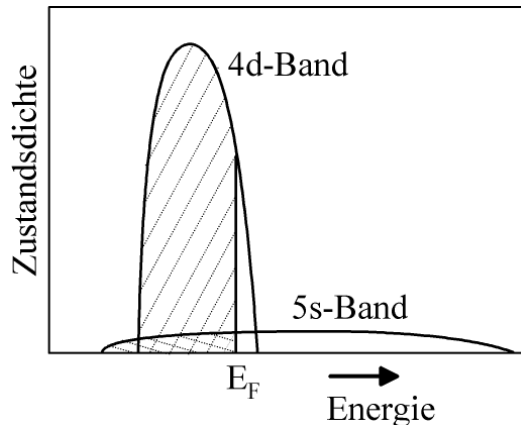


Abbildung 2.8: Schematische Zustandsdichte der Valenzbänder von Palladium .

erstoff kurz dargestellt werden. Eine ausführliche Beschreibung findet sich in der Literatur [Ale1978b, Mue1968, Bro1965].

Palladium-Wasserstoff

Das System Palladium-Wasserstoff ist eines der am meisten untersuchten Metall-Wasserstoffsysteme [Ale1978b]. Palladium zeigt bei einem Wasserstoffdruck von etwa 600 bis 800 Pa (298 K) [Ale1978b] eine Entmischung in eine wasserstoffreiche Phase mit einer Zusammensetzung von etwa $\text{PdH}_{0,6}$, die die gleiche Kristallstruktur wie das reine Metall Pd besitzt. Die Wasserstoffatome besetzen dabei die oktaedrischen Zwischengitterlücken des kfz-Gitters. Die maximale Löslichkeit in der α -Phase $\alpha\text{-PdH}_x$ beträgt bei Raumtemperatur etwa 0,01 Wasserstoffatome/Pd-Atom [Ale1978b].

Bei der Lösung von Wasserstoff in Palladium wird in einem einfachen Bild angenommen, dass die elektronischen Bänder in Palladium nicht verändert werden und die Elektronen des Wasserstoffs an das Pd-Gitter abgegeben werden (protonisches Modell). Diese besetzen unbesetzte Zustände des Palladiums am Fermi-niveau [Bro1965]. In Abbildung 2.8 ist die Zustandsdichte der Valenzbänder in Palladium schematisch dargestellt. Das 5s-Band mit einer großen Dispersion überlappt mit den 4d-Bändern mit geringerer Dispersion. Palladium besitzt etwa 0,36 Löcher in den d-Bändern [Swi1972].

Mit dem protonischen Modell lässt sich die Druck-Konzentrations-Isotherme von Wasserstoff in Palladium qualitativ verstehen. Bei sehr kleinen Wasserstoffdrücken verhält sich Wasserstoff in Palladium ideal. In der Nähe des Zweiphasengebietes treten anziehende Wechselwirkungen aufgrund der elastischen Verzerrung des Pd-Gitters auf. In diesem Bereich werden hauptsächlich Zustände in den d-Bändern mit einer hohen Zustandsdichte besetzt, so dass nur ein geringer Anstieg der Fermienergie auftritt und der elektronische Anteil zum chemischen Potential nur geringfügig ansteigt. Im Bereich der β -Phase sind alle d-Bänder besetzt. Die Besetzung der s-Bänder mit geringerer Zustandsdichte führt zu einem steilen Anstieg der Fermienergie und damit des elektronischen Anteils des chemischen Potentials des Wasserstoffs in Palladium. Aus diesem Bild ergibt sich die Annahme, dass die Phasengrenze von $\beta\text{-PdH}_{0,6}$ mit dem Füllen der d-Bänder zusammenfällt. Die Diskrepanz zwischen der Anzahl an Löchern in den d-Bändern und der minimalen Wasserstoffkonzentration in der β -Phase wurde von Switendick [Swi1972] mit Änderungen der elektronischen Struktur des Palladiums erklärt. Durch Hybridisierung mit Wasserstofforbitalen befinden sich einige Zustände, die in reinem Palladium oberhalb des Fermi-niveaus liegen, unterhalb der d-Bänder. Die Änderungen der elektronischen Struktur (Füllen der d-Bänder) beim Lösen von Wasserstoff wird in einigen physikalischen Eigenschaften beobachtet. So verschwindet die paramagnetische Sus-

zeptibilität des Palladiums durch Lösen von Wasserstoff bei der Phasengrenze von β -Pd, was wiederum mit dem Füllen der d-Bänder erklärt werden kann [Swi1972].

Die Wasserstoffdiffusionskonstante beträgt in der α -Phase bei Raumtemperatur etwa $4 \cdot 10^{-7}$ cm²/s (siehe Tabelle 2.5).

Eigenschaft	experimenteller Wert	Referenz
α_{max} (300 K)	0,008	[Ale1978b]
β_{min} (300 K)	0,607	[Ale1978b]
D[cm ² /s] (300 K) (α -Phase)	$4 \cdot 10^{-7}$	[Ale1978b]

Tabelle 2.5: Eigenschaften von Wasserstoff in Palladium bei 300 K. α_{max} = maximale Wasserstofflöslichkeit in Pd, β_{min} = Wasserstoffgehalt der β -Phase an der Phasengrenze. Die Konzentrationen sind in H-Atome pro Pd-Atom angegeben.

Vanadium-Wasserstoff

Vanadium besitzt ein kubisch-raumzentriertes Gitter und kann große Mengen an Wasserstoff auf Zwischengitterlücken lösen. Bei Temperaturen unterhalb von 200 °C treten verschiedene geordnete Vanadium-Wasserstoff-Phasen auf [Ale1978b]. Diese unterscheiden sich in Gitterstruktur und Wasserstoffkonzentration. Wasserstoff ist in allen Phasen interstitiell gelöst. Aus einem Vanadium-Wasserstoff-Phasendiagramm und aus Druck-Konzentrations-Isothermen in [Ale1978b] geht hervor, dass sich bei Raumtemperatur und Wasserstoffdrücken unterhalb von 10^5 Pa nur eine V₂H-Phase bildet. Diese besitzt eine monokline Struktur und Wasserstoff besetzt oktaedrische Zwischengitterlücken. Der Dissoziationsdruck der Umwandlung liegt mit etwa 0,1 Pa bei 353 K unterhalb der in dieser Arbeit verwendeten Wasserstoffdrücke. Die Wasserstoffdiffusionskonstante in Vanadium ist bei geringen Wasserstoffkonzentrationen (α -Phase) die höchste bei Raumtemperatur gefundene Diffusionskonstante und beträgt bei Raumtemperatur etwa $5,4 \cdot 10^{-5}$ cm²/s [Ale1978b].

Mangan-Wasserstoff

Mangan bildet nur bei sehr hohen Drücken von 5 bis 6 kbar und Temperaturen oberhalb von 500 °C ein Hydrid mit einer Stöchiometrie von MnH_{0,8}. Bei den im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Bedingungen finden in Mn keine Phasenumwandlungen statt. Die Wasserstofflöslichkeit in Mangan ist mit 0,001 Wasserstoffatomen/Manganatom bei 10^5 Pa ebenso gering [Mue1968].

2.2 Kinetik von Phasenumwandlungen

Wie aus den vorangegangenen Kapiteln hervorgeht, liegen den optischen Veränderungen während der Hydrierung bzw. Dehydrierung Phasenumwandlungen zwischen metallischen und halbleitenden Phasen zugrunde. Zu einer Phasenumwandlung kommt es dabei, wenn die „alte“ Phase übersättigt ist. Diese Übersättigung wird in der vorliegenden Arbeit bei konstanter Temperatur durch den Wasserstoffdruck gesteuert.

In den meisten Fällen zeigen Phasenumwandlungen einen Keimbildungs- und Wachstumsprozess [Por2000], das heißt bei Phasenumwandlungen kommt es zunächst zur Bildung von kritischen Keimen mit der Zusammensetzung der sich bildenden Phase, die im weiteren Verlauf wachsen können. Zur Beschreibung von Keimbildungsprozessen gibt es mehrere Modelle, von denen hier die Ergebnisse des klassischen, aus thermodynamischen Betrachtungen

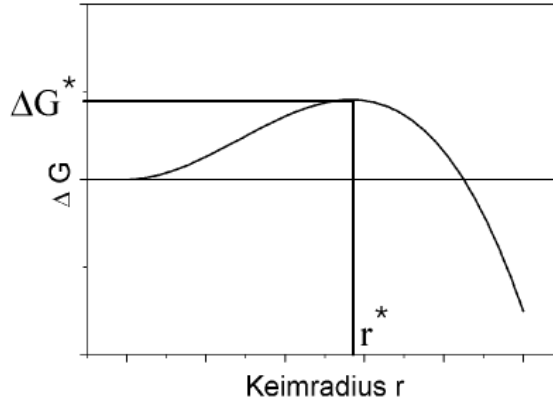


Abbildung 2.9: Verlauf der Enthalpieänderung ΔG bei der Keimbildung in Abhängigkeit des Keimradius r . Bei einem kritischen Radius r^* tritt ein Maximum in der Enthalpieänderung auf. Die maximale Enthalpieänderung stellt die Keimbildungsbarriere ΔG^* dar.

abgeleiteten Modells dargestellt werden sollen. Aus diesem Modell ergeben sich qualitative Aussagen über Einflüsse auf die Keimbildung. Dabei wird zum größten Teil der Darstellung von Porter [Por2000] gefolgt.

2.2.1 Keimbildung

Bei der Keimbildung unterscheidet man zwischen zwei möglichen Mechanismen, der homogenen und der heterogenen Keimbildung. Bei der thermodynamischen Betrachtung der homogenen Keimbildung in Festkörpern treten drei Energieterme auf, die berücksichtigt werden müssen. Bei der Umwandlung eines Volumens V in eine stabilere Phase wird die freie Enthalpie um $V\Delta G_V$ (treibende Kraft) reduziert, wobei ΔG_V die freie Enthalpieänderung pro Volumeneinheit ist. Gleichzeitig wird aber eine Grenzfläche mit der Grenzflächenenergie γ und der Fläche A zwischen der alten und neuen Phase erzeugt, die zu einer Erhöhung der freien Enthalpie führt. Die Grenzflächenenergie γ variiert dabei beträchtlich zwischen kohärenten und inkohärenten Grenzflächen. In Festkörpern treten im Allgemeinen durch unterschiedliche Gitterparameter der beiden Phasen elastische Dehnungen auf, die bei der Betrachtung berücksichtigt werden müssen. Es kann gezeigt werden [Por2000], dass die elastische Dehnungsenergie sowohl für kohärente als auch inkohärente Grenzflächen proportional zum Ausscheidungs volumen ist. Die elastische Dehnungsenergie kann durch einen Term ($V \cdot \Delta G_s$), mit ΔG_s der elastischen Dehnungsenergie pro Volumeneinheit, berücksichtigt werden.

Bei Annahme eines kugelförmigen Keims mit Radius r und einer isotropen und auch für sehr kleine Keime konstanten Grenzflächenenergie ergibt sich für die Enthalpieänderung bei homogener Keimbildung ΔG_{hom} folgende Gleichung:

$$\Delta G_{hom} = -V\Delta G_V + A\gamma + V\Delta G_s \quad (2.15)$$

$$\Delta G_{hom} = -\frac{4}{3}\pi r^3(\Delta G_V - \Delta G_s) + 4\pi r^2\gamma \quad (2.16)$$

Der Verlauf der freien Enthalpie ist in Abbildung 2.9 schematisch dargestellt. Da der Grenzflächenterm proportional zu r^2 und der Volumenterm proportional zu r^3 ist, zeigt die Kurve zunächst einen Anstieg mit zunehmendem Radius. Erst oberhalb eines kritischen Radius r^* beim Maximum der Enthalpieänderung nimmt die Enthalpie mit zunehmendem Radius ab und die Keime können stabil wachsen. Der kritische Keimradius r^* ergibt sich aus der Ableitung von Gleichung 2.15 und die Nukleationsbarriere ΔG_{hom}^* wird zu:

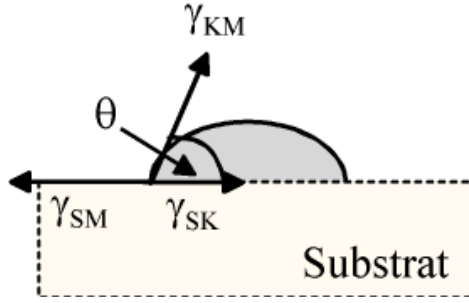


Abbildung 2.10: Skizze eines Keims auf einem Substrat.

$$r_{hom}^* = -\frac{2\gamma}{\Delta G_V - \Delta G_S} \quad (2.17)$$

$$\Delta G_{hom}^* = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_V - \Delta G_S)^2} \quad (2.18)$$

Aus den beiden Gleichungen folgt, dass sowohl der kritische Keimradius r_{hom}^* als auch die Keimbildungsbarriere ΔG_{hom}^* mit steigender Übersättigung der alten Phase und damit einer höheren Enthalpiedifferenz ΔG_V kleiner werden.

In Festkörpern findet die Keimbildung meistens jedoch heterogen statt. Unter heterogener Keimbildung versteht man die Keimbildung unter Einbeziehung von Nicht-Gleichgewichts-Defekten wie z.B. Grenzflächen oder Korngrenzen, Oberflächen, Versetzungen und Einschlüssen. Ein anschauliches Beispiel liefert die Keimbildung einer festen Phase in Flüssigkeiten auf einem Substrat wie es z.B. eine Gefäßwand darstellt. Falls die Keimbildung in der Zerstörung eines Defektes resultiert (z.B. durch Verringerung der Grenzflächenenergie an einer Korngrenze oder an Einschlüssen), wird freie Enthalpie ΔG_d freigesetzt und die Keimbildungsbarriere im Vergleich zur homogenen Keimbildung verringert.

$$\Delta G_{het} = \Delta G_{hom} - \Delta G_d \quad (2.19)$$

Abbildung 2.10 zeigt den Fall der Keimbildung auf einem Substrat, der sich auf Grenzflächen zu Fremdphasen oder Korngrenzen übertragen lässt. Bei Annahme einer isotropen Grenzflächenenergie γ_{KM} besitzt der Keim die Form eines Kreissegments mit einem Benetzungswinkel θ . Für die Grenzflächenenergien γ_{SM} zwischen Substrat und Matrix, γ_{SK} zwischen Substrat und Keim und γ_{KM} zwischen Keim und Matrix lässt sich eine Gleichgewichtsbedingung aufstellen, die als Young-Gleichung bekannt ist:

$$\gamma_{SM} = \gamma_{SK} + \gamma_{KM} \cos \theta \quad (2.20)$$

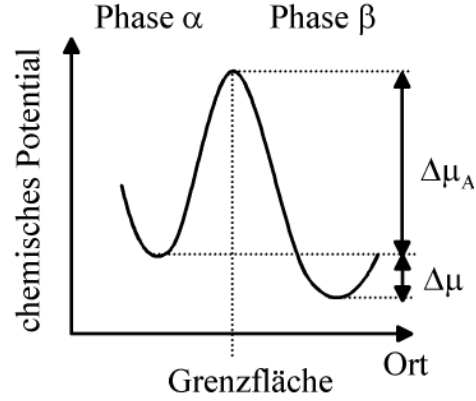
Es lässt sich zeigen, dass aus der Änderung der freien Enthalpie bei der heterogenen Keimbildung folgende Gleichung für die Keimbildungsbarriere ΔG_{het}^* der heterogenen Keimbildung folgt:

$$\Delta G_{het}^* = S(\theta) \cdot \Delta G_{hom}^* \quad (2.21)$$

Dabei ist $S(\theta) = 1/4((2 + \cos \theta)(1 - \cos \theta)^2)$ ein Formfaktor, der vom Verhältnis der Grenzflächenenergien abhängt und durch den Benetzungswinkel θ charakterisiert ist. Da der Formfaktor $S(\theta) \leq 1$ ist, folgt daraus, dass die Keimbildungsbarriere für heterogene Keimbildung kleiner ist als die Keimbildungsbarriere für homogene Keimbildung.

Aus den Keimbildungsbarrieren ΔG_{hom}^* bzw. ΔG_{het}^* kann die Dichte an kritischen Keimen C_{hom}^* bzw. C_{het}^* für homogene bzw. heterogene Keimbildung berechnet werden.

Abbildung 2.11: Chemisches Potential beim Übertritt eines Atoms von der α -Phase in die stabilere β -Phase. $\Delta\mu$ = Differenz der chemischen Potentiale in den beiden Phasen (treibende Kraft). $\Delta\mu_A$ = Aktivierungsenergie.



$$C_{hom}^* = C_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_{hom}^*}{kT}\right) \quad (2.22)$$

$$C_{het}^* = C_1 \exp\left(-\frac{\Delta G_{het}^*}{kT}\right) \quad (2.23)$$

Dabei wurde angenommen, dass bei der homogenen Keimbildung jedes Atom bzw. Molekül mit der Atomdichte C_0 ein potentiellies Keimbildungszentrum darstellt. Bei der heterogenen Keimbildung sind nur solche Atome mit der Dichte C_1 relevant, die in Kontakt mit heterogenen Keimbildungsplätzen stehen.

Die Addition eines weiteren Atoms zu diesen kritischen Keimen überführt diese in stabile Keime. Falls dies mit einer Rate f stattfindet, so ergeben sich die Keimbildungsraten N_{hom} bzw. N_{het} zu:

$$N_{hom} = f C_{hom}^* \quad (2.24)$$

$$N_{het} = f C_{het}^* \quad (2.25)$$

Die Rate f hängt von der Oberfläche der Keime und der Rate, mit welcher die Atome auf die Keime auftreffen, ab. Bei Annahme, dass die Übergangsfrequenz durch Diffusion in der alten Phase kontrolliert wird, kann die Rate f mit dem Diffusionskoeffizienten in der alten Phase in Verbindung gebracht werden. Falls hingegen die Rate f durch den Transfer über die Grenzfläche zwischen Keim und alter Phase kontrolliert wird, ist die Transferrate abhängig von der Aktivierungsenergie für den Grenzflächentransfer [Kas2000].

Ob homogene oder heterogene Keimbildung dominieren, hängt von der Übersättigung und vom Verhältnis der Atomdichte und der Dichte an heterogenen Keimbildungszentren ab. Bei niedriger Übersättigung überwiegt die heterogene Keimbildung, bei größerer Übersättigung aufgrund der höheren Dichte an Keimbildungszentren die homogene Keimbildung.

2.2.2 Wachstum der Phasen

Die Geschwindigkeit des Wachstums einer Phase kann durch einen Fluss von Atomen von der „alten“ in die „neue“ Phase beschrieben werden. Um von der einen in die andere Phase zu gelangen, müssen die Atome eine Aktivierungsenergie $\Delta\mu_A$ überwinden (siehe Abbildung 2.11). Bei einer Differenz der chemischen Potentiale in den beiden Phasen von $\Delta\mu$ ist der Fluss in Richtung β -Phase größer als in Richtung α -Phase und man erhält einen Nettofluss in Richtung β -Phase. Bei Berücksichtigung der Gleichheit der Flüsse im Gleichgewicht, erhält man folgende Gleichung für den Nettofluss J an Atomen von der α - in die β -Phase [Por2000].

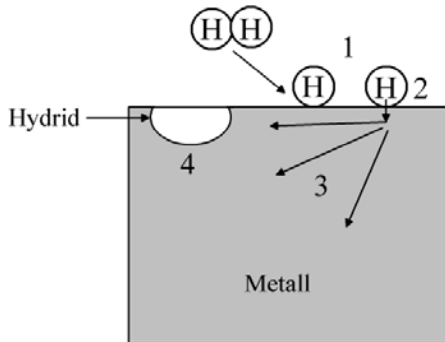


Abbildung 2.12: Darstellung der Reaktionsschritte, die bei Umwandlung von Metallhydriden in einer Wasserstoffatmosphäre auftreten. (1) dissoziative Chemisorption; (2) Oberflächendiffusion und Lösen des Wasserstoffs im Metallgitter; (3) Diffusion des Wasserstoffs im Metallgitter; (4) Hydridkeimbildung an bevorzugten Stellen und anschließendes Wachstum.

$$J = A_\beta n_\alpha \nu_\alpha \exp\left(-\frac{\Delta\mu_A}{RT}\right) \left\{1 - \exp\left(-\frac{\Delta\mu}{RT}\right)\right\} \quad (2.26)$$

Der Faktor A_β berücksichtigt dabei, dass nicht alle Atome einen geeigneten Platz in der β -Phase finden (accommodation factor). n_α bezeichnet die Atomdichte derjenigen Atome, die sich in einer günstigen Lage befinden und mit einer Frequenz ν_α schwingen. Die Frequenz ν_α wird bei Transportprozessen in Festkörpern gewöhnlich mit der Debye-Frequenz $\nu_d \approx 10^{13} \text{ s}^{-1}$ gleichgesetzt [Got1998]. Die Wachstumsgeschwindigkeit einer Phase

$$v = JV_M/N_A \quad (2.27)$$

wird damit sehr stark (exponentiell) durch die Differenz des chemischen Potentials beeinflusst.

2.3 Forschung an Mg und Mg-Legierungen

Magnesiumlegierungen, zu denen auch das System MgNi gehört, spielen als Kandidaten für Wasserstoffspeichermaterialien eine große Rolle. Dies ist auf die hohe Wasserstoffspeicherfähigkeit aber auch auf die niedrigen Kosten dieser Materialien zurückzuführen [Son1987]. Aufgrund der hohen Stabilität der Hydride dieser Materialien, ist der Desorptionsdruck bei niedrigen Temperaturen für praktische Anwendungen zu gering. Weiterhin ist im allgemeinen die Kinetik beider Reaktionen bei niedrigen Temperaturen wie Raumtemperatur zu langsam [Zal1997], so dass hohe Temperaturen und für die Hydrierungsreaktion hohe Drücke benötigt werden. In der Literatur werden verschiedene Ideen verfolgt, um die Nachteile zu reduzieren. Diese sollen in diesem Abschnitt kurz angesprochen werden, da die Ergebnisse solcher Überlegungen in die Diskussion der Umwandlungsprozesse einfließen.

2.3.1 Kinetik der Wasserstoffabsorption

Die Absorption von Wasserstoff in Metallen und die Bildung von Metallhydriden ist eine Folge von mehreren Reaktionsschritten (siehe Abbildung 2.12). Zuerst wird Wasserstoff an der Oberfläche adsorbiert und dissoziiert, bevor Wasserstoff atomar in das Metallgitter eintritt. Nachdem sich elementarer Wasserstoff im Metallgitter gelöst hat, kommt es bei Übersättigung der metallischen α -Phase zur Keimbildung an Hydriden. Diese findet bevorzugt in der Nähe der Dissoziationszentren an der Oberfläche statt [Ger1987], [Blo1997]. Allerdings muss beachtet werden, dass Wasserstoff in metallischer Lösung hohe Diffusionskonstanten aufweist (Abschnitt 2.1.4), so dass eine Hydrid-Keimbildung auch an bevorzugten Keimbildungszentren wie Grenzflächen, Verunreinigungen und Ausscheidungen im oberflächennahen Volumen stattfinden kann (Abschnitt 2.2.1). Zusätzlich können Defekte im Volumen des Metalls Fallen für Wasserstoff darstellen und zu lokalen Übersättigungen führen.

Bei Magnesiumpulvern mit Korngrößen im Bereich von 50 bis 100 μm wurden je nach Reaktionsbedingungen unterschiedliche Keimdichten an der Oberfläche beobachtet. Die Reaktionsbedingungen lagen bei Temperaturen oberhalb von 300 °C und Wasserstoffdrücken oberhalb von 3 MPa [Ger1987]. Bei Drücken, die weit über dem Dissoziationsdruck liegen, wurde gefunden, dass sich an der Oberfläche eine geschlossene Hydridschicht bildet, die im weiteren Verlauf aufgrund der geringen Wasserstoffdiffusion in MgH_2 die Reaktionsrate bestimmt. Weitere Schritte, die die Reaktionsrate beeinflussen, sind die Hydridkeimbildung und die Wasserstoffdissoziation an der Oberfläche. Die schlechten Dissoziationseigenschaften von Wasserstoff stammen von einem niedrigen Haftkoeffizienten und aufgrund einer hohen Aktivierungsenergie für die Dissoziation einer niedrigen Dissoziationsrate der H_2 -Moleküle auf der Magnesiumoberfläche [Sch1992], vermutlich aber auch von der Oxidation der Oberfläche. Die Rolle von oxidierten Oberflächen auf die Reaktionsrate wird jedoch kontrovers diskutiert [Ger1987].

Ähnliche Abhängigkeiten der Reaktionsraten werden auch bei Mg-Legierungen gefunden [Sch1992]. Verbesserungen der Kinetik wird durch Herstellung nanokristalliner Materialien oder durch Legieren mit Metallen wie Ni oder Cu erreicht. Diese bilden Ausscheidungen intermetallischer Phasen, die wahrscheinlich die Wasserstoffdissoziation begünstigen. Für Mg_xNi -Legierungen wurde eine selektive Oxidation von Mg an der Oberfläche gefunden [Sch1979]. Dies führt zur Bildung von Ni-Ausscheidungen an der Oberfläche, die die Wasserstoffdissoziation weiter begünstigen. In nanokristallinen Mg-Legierungen, die durch Kugelmahlen erzeugt wurden, führt die erzeugte hohe Zahl an Defekten zu einer zur Verbesserung der Dissoziationseigenschaften und zu einer höheren Anzahl an heterogenen Keimbildungszentren. Durch die nanokristalline Struktur der Materialien ist zum anderen der Volumenanteil innerhalb der Kristalle im Vergleich zu mikrokristallinen Materialien reduziert [Zal1997], [Kla2001]. Bei Annahme, dass die Keimbildung bevorzugt an Korngrenzen stattfindet, führt das Wachstum von MgH_2 von den Korngrenzen in das Korninnere bei nanokristallinen Materialien nicht zu einer Blockade des Korninneren. Damit lassen sich höhere Absorptionsraten und ein höherer umgewandelter Anteil erreichen [Kla2001].

Die Dissoziationseigenschaften lassen sich durch Zusatz von Übergangsmetall-Katalysatoren wie Palladium, Nickel oder Vanadium [Zal1997], [Lia1999] oder auch durch Zusatz von Metalloxiden wie Cr_2O_3 [Oel2001] weiter verbessern. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Mg_xNi -Schichten sind mit einer dünnen katalytischen Palladium-Schicht bedeckt.

2.3.2 Einflüsse auf die Thermodynamik der Umwandlungsreaktion

Neben der langsamen Kinetik ist die hohe Stabilität der Hydride von Magnesiumlegierungen ein großer Nachteil für technologische Anwendungen, bei denen bei Temperaturen unterhalb von 100 °C Desorptionsdrücke von 1-10 bar wünschenswert sind [San1999]. Die Thermodynamik der Umwandlungsreaktion Metall-Hydrid lässt sich verändern, indem man entweder die metallische Phase stabilisiert oder die Hydridphase destabilisiert.

Abbildung 2.13 zeigt schematisch ein Energiediagramm der Umwandlungsreaktion. Wie in der Abbildung gezeigt wird, lässt sich eine Stabilisierung der metallischen Phase z.B. durch Legierungsbildung erreichen [Vaj2004]. Vajo et al. [Vaj2004] zeigten in ihrer Veröffentlichung zur Veränderung der Umwandlungseigenschaften der Systeme Mg-MgH_2 und Li-LiH [Vaj2004], dass sich Si dafür gut eignet. Si bildet mit Magnesium nur in der metallischen Phase sehr stabile Verbindungen. Desweiteren kann unter den von Vajo et al. verwendeten Bedingungen eine Hydridbildung von Si zu SiH_4 in der Betrachtung des Systems vernachlässigt werden, da diese Reaktion endotherm ist. Durch die niedrigere Reaktionsenthalpie ist der Dissoziationsdruck der Hydridbildung erhöht. Für das System Mg-Si geben Vajo et al. eine Veränderung des Dissoziationsdrucks bis zu einem Faktor von 1000 an. Im Gegensatz zum System Mg/Si

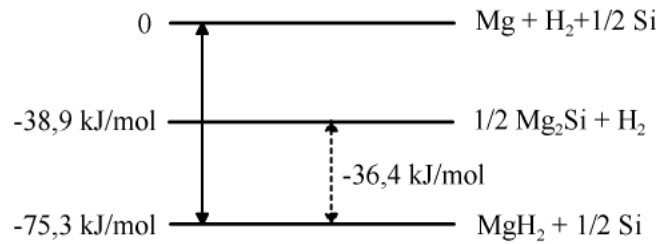


Abbildung 2.13: Veränderung der Thermodynamik der Umwandlungsreaktion durch Legierungsbildung im metallischen Zustand am Beispiel des Systems Mg/Si (nach [Vaj2004]).

bildet Mg mit Ni zwar eine intermetallische Verbindung, da aber Ni mit Mg das ternäre Hydrid Mg_2NiH_4 bildet, wird der Effekt in diesem System zu einem Großteil kompensiert. So ist der Dissoziationsdruck der Umwandlung im System Mg-Ni bei Raumtemperatur auch nur um einen Faktor 10 größer als bei reinem Mg.

In den letzten Jahren wurden theoretische Arbeiten zur Berechnung der elektronischen Struktur von MgH_2 [Son2004], [Sha2004] und Mg_2NiH_4 [Hae2002] mit dem Ziel veröffentlicht, Einflussgrößen für eine Destabilisierung der Hydridphasen zu entwickeln. So untersuchten Song et al. [Son2004] und Shang et al. [Sha2004] den Einfluss verschiedener Legierungselemente wie z.B. Al, Ti oder auch Ni auf die Stabilität der MgH_2 -Phase. Bei den Berechnungen nahmen sie an, dass die Legierungselemente reguläre Magnesiumplätze im Rutilgitter des MgH_2 einnehmen. In allen Berechnungen wurde eine Konzentration $\text{Mg}_4\text{MeH}_{10}$ (Me=Al, Ti, Ni) angenommen.

Aus dem Vergleich der Bandstruktur der Legierungen mit der Bandstruktur von MgH_2 schlossen die Autoren, dass das Einbringen von Legierungselementen die Bindung zwischen Magnesium und Wasserstoff schwächt und somit zu einer Destabilisierung des Magnesiumhydrids führt. Hieraus wiederum leiten die Autoren verbesserte Dehydrierungseigenschaften ab. Experimentell bestätigten Shang et al. [Sha2004] diese Voraussagen an mit 8 mol% Legierungselementbestandteilen (Al, Ti, Fe, Ni, Cu und Nb) mechanisch legiertem MgH_2 -Pulver. Die Autoren fanden nach dem mechanischen Legieren mit Röntgenbeugung neu gebildete Phasen wie Mg_2NiH_4 und eine geringe Volumenkontraktion der MgH_2 -Phase. Aus dieser Volumenkontraktion wurde auf eine Legierungsbildung zurückgeschlossen. Die verbesserten Desorptionseigenschaften verglichen mit reinem MgH_2 scheinen den Trend der Berechnungen zu bestätigen. Außer für Kupfer konnte auch der Trend der Effektivität der Legierungselemente gemäß den Berechnungen [Son2004] nachvollzogen werden. Allerdings basieren diese Aussagen nicht auf thermodynamischen Messungen wie z.B. Druck-Konzentrations-Isothermen.

Die Bindungscharakteristik der ternären Hydridphase Mg_2NiH_4 wurde von Häussermann et al. [Hae2002] durch Berechnungen mittels Dichte-Funktional-Theorie untersucht. Sie fanden eine schwache Ni-H Bindung und vergleichsweise starke Mg-H Wechselwirkungen. Diese starken Mg-H Wechselwirkungen scheinen die Struktur zu stabilisieren. Zur Destabilisierung der Hydridphase wurde von den Autoren deswegen vorgeschlagen, dreiwertige Elemente wie zum Beispiel Al in die Struktur zu dotieren, um in der Mg-Matrix Leerstellen zu induzieren.

2.3.3 Untersuchungen an dünnen Schichten

Die Wasserstoffabsorption von reinen aufgedampften Magnesiumschichten mit Schichtdicken von 380 bis 910 nm Schichtdicke wurde von einer Gruppe an der Chalmers University in Gothenburg, Schweden, vor etwa 15 Jahren untersucht [Ryd1989], [Kro1990], [Zhd1993], [Hjo1996]. Die Schichten waren ebenfalls mit einer dünnen Schicht Palladium bedeckt. Die Wasserstoffabsorption wurde mittels Schwingquartzmessungen und durch Wasserstofftiefen-

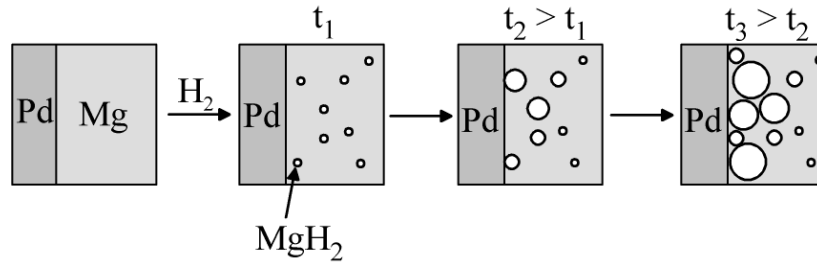


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung des Wasserstoffabsorptions-Verhaltens dünner Mg-Schichten, die mit einer dünnen Schicht Palladium bedeckt sind (nach [Zhd1993]). Die Skizzen zeigen die Hydridverteilung nach verschiedenen Zeiten t .

profile mittels Kernreaktionsanalyse (^{15}N -Methode) untersucht.

Die Wasserstoffabsorption zeigt ein komplexes Verhalten in Abhängigkeit von Temperatur und Wasserstoffdruck. Die Magnesiumschichten lassen sich nur bei sehr kleinen Drücken nahe dem Dissoziationsdruck nahezu vollständig umwandeln. Bei höheren Drücken bildet sich an der Pd/Mg-Grenzfläche eine geschlossene Schicht Magnesiumhydrid, welche die weitere Wasserstoffaufnahme verhindert. Dies führt dazu, dass der Anteil an MgH_2 in den Schichten mit steigendem Druck sinkt. Das Verhalten wurde von Zhdanov et al. [Zhd1993] mit einem einfachen Bild erklärt, indem angenommen wird, dass Wasserstoff von der Pd/Mg-Grenzfläche nur durch die metallische Phase in die Mg-Schicht diffundiert (siehe Abbildung 2.14). Zu Beginn der Reaktion ist der Anteil an MgH_2 -Partikeln gering und statistisch verteilt. Im folgenden werden die diffundierenden Wasserstoffatome von den wachsenden Hydridpartikeln absorbiert. Mit zunehmender Zeit tritt dies verstärkt an der Pd/Mg-Grenzfläche auf, da der Anteil an metallischer Phase, der für die Wasserstoffdiffusion zur Verfügung steht, sinkt. Nach einer gewissen Zeit bildet sich an der Pd/Mg-Grenzfläche eine blockierende Hydridschicht aus.

Für Magnesiumlegierungsschichten gibt es keine vergleichbar ausführlichen Studien über die Wasserstoffabsorptionseigenschaften dünner Schichten. So scheinen etwa 100 nm MgGd Legierungsschichten bei 5 bar Wasserstoffdruck Wasserstoff mit einer schnellen Kinetik zu absorbieren [Slu1997], [Slu1998]. Zusätzlich scheint die Reaktion vollständig zu sein, wie aus optischen Messungen abgeleitet werden kann. Richardson et al. [Ric2001] untersuchten in ihrer ersten Veröffentlichung zu MgNi-Schichten gesputterte 80 nm dicke Mg_xNi -Schichten mit einer 5 nm dicken Pd-Katalysatorschicht. Sie fanden, dass die Schichten bei der ersten Hydrierung bei einem Wasserstoffdruck von 4000 Pa (4% H_2 in Ar) nur für Zusammensetzungen zwischen $\text{Mg}_{4,5}\text{Ni}$ und $\text{Mg}_{7,5}\text{Ni}$ transparent werden. Die Zusammensetzungen entsprechen gemäß dem Gleichgewichtsphasendiagramm im metallischen Zustand einer Mischung aus Mg und Mg_2Ni . Die Beobachtung von Richardson et al. [Ric2001] deutet daraufhin, dass sich Ni-reichere Schichten und Mg-reichere Schichten nicht vollständig in halbleitende Hydride umwandeln. Weiter fanden die Autoren, dass sich der transparente Bereich nach mehreren Hydrier- und Dehydrierzyklen mit Wasserstoff- bzw. Sauerstoffhaltigen Gasen auf Zusammensetzungen von $\text{Mg}_{3,5}\text{Ni}$ bis Mg_{10}Ni ausweitet.

Yoshimura et al. [Yos2002] untersuchten in ihrer Arbeit die Hydrierung von nur 40 nm dicken MgNi_x -Schichten ($0 < x < 0,6$; + 5 nm Pd) bei Hydrierung unter einem Wasserstoffdruck von 10^5 Pa. Aus der Untersuchung der Abhängigkeit der maximalen Transmission im halbleitenden Zustand nach 30 min in Wasserstoff und bei einer Wellenlänge von 670 nm fanden die Autoren ein ähnliches Verhalten wie Richardson et al. [Ric2001]. Die Transmission zeigt ein Maximum bei mittleren Konzentrationen von etwa $\text{Mg}_{3,3}\text{Ni}$ bis Mg_{10}Ni . Yoshimura et al. bezogen die niedrige Transmission Ni-reicher Schichten auf den höheren Anteil an der Phase Mg_2NiH_4 mit kleiner Bandlücke und die abfallende Transmission bei sehr hohen

Mg-Gehalten auf eine niedrigere gesamte Umwandlung. Als Erklärung für letzteres wurde auf eine mögliche katalytische Wirkung der Phase Mg_2Ni hingewiesen.

An der Universität Amsterdam wurde das Wasserstoffabsorptionsverhalten etwa 140 bis 500 nm dicker Mg_xNi -Schichten vorzugsweise mit nahezu stöchiometrischer Zusammensetzung Mg_2Ni untersucht [Mec2004a], [Loh2004a], [Loh2004b], [Wes2005], [Wes2006]. Aus optischen Messungen fand die Gruppe, dass die $\text{Mg}_{\approx 2}\text{Ni}$ -Schichten zuerst am Substrat anfangen, Hydride zu bilden. Dies ist ungewöhnlich, da man erwarten würde, dass sich in den Schichten aufgrund des Wasserstoffeintritts über die $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Pd}$ -Grenzfläche zuerst in der Nähe der $\text{Mg}_2\text{Ni}/\text{Pd}$ -Grenzfläche Hydridkeime bilden. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde gefunden, dass Mg-reiche Mg_xNi -Schichten ein ähnliches Umwandlungsverhalten zeigen, allerdings entscheidende Unterschiede zu nahezu stöchiometrischen Mg_2Ni -Schichten aufweisen [Ell2004], [Ell2006b].

Eine genaue Analyse des Hydrier- wie auch des Dehydrierverhaltens von Mg_xNi -Schichten wurde bisher jedoch nicht berichtet. Ein tiefergehendes Verständnis der Vorgänge bei der Hydrierung der Schichten wie auch der Dehydrierung ist ein entscheidender Faktor zur Verbesserung der Eigenschaften schaltbarer Spiegel. Die genannten Veröffentlichungen lassen vermuten, dass die optischen Eigenschaften besonders im hydrierten Zustand nicht nur durch die vorhandenen Phasen, sondern auch vom Umwandlungsverhalten abhängen. Die Untersuchungen der Literatur beziehen sich zumeist auf den in Abbildung 1.2 dargestellten einfachen Aufbau mit einer Mg_xNi -Schicht und einer katalytischen Pd-Schicht. Dieser Aufbau wurde in der vorliegenden Arbeit als Standard-Schichtaufbau verwendet, wobei Mg_xNi -Schichten mit Schichtdicken zwischen 40 bis 350 nm hergestellt wurden.

Kapitel 3

Schichtherstellung

Die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Schichten wurden mit einer Elektronenstrahl-aufdampfanlage der Firma Leybold hergestellt. Die Anlage besitzt eine Pumpeneinheit mit einer Drehschieberpumpe und einer Turbomolekularpumpe. Damit waren Restgasdrücke im Bereich von $2 \cdot 10^{-6}$ mbar erreichbar. Der Druck während des Aufdampfvorgangs lag im Bereich von etwa $2 \cdot 10^{-5}$ mbar. Abbildung 3.1 zeigt die Aufdampfkammer der verwendeten Anlage sowie zur Veranschaulichung eine Skizze der Aufdampfeinheit. Magnesium und Nickel wurden mit zwei verschiedenen Elektronenstrahlquellen simultan aufgedampft. Verschiedene Mg/Ni Verhältnisse wurden durch Variation der Aufdampfzeiten hergestellt. Typische Aufdampfzeiten lagen im Bereich von 1 bis 5 Å/s für Mg und etwa 0,3 Å/s für Ni. In Tabelle 3.1 sind die Aufdampfzeiten für 3 typische Zusammensetzungen aufgelistet. Die Schichtzusammensetzungen werden in der vorliegenden Arbeit mit Mg_xNi angegeben, ohne dabei bestimmte auftretende Phasen zu bezeichnen.

Zusammensetzung	Aufdampfzeit Mg [Å/s]	Aufdampfzeit Ni [Å/s]
Mg_2Ni	1	0,3
Mg_6Ni	3	0,3
$Mg_{15}Ni$	3	0,12

Tabelle 3.1: Mg und Ni Aufdampfzeiten für verschiedene typische Zusammensetzungen

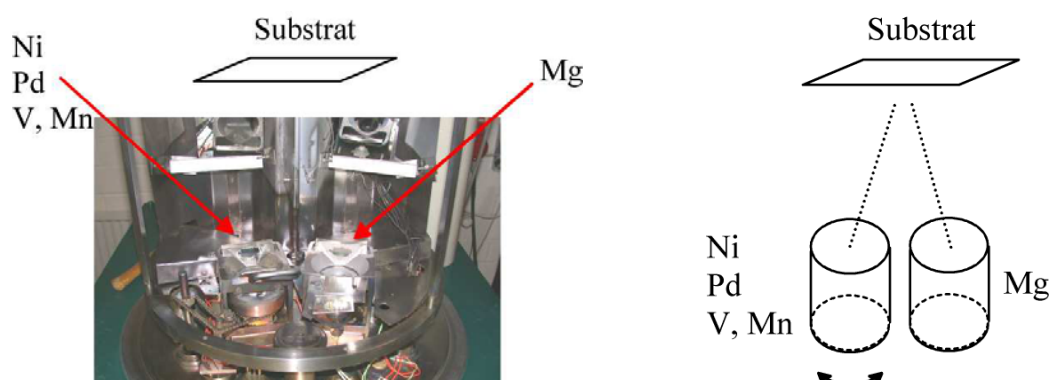
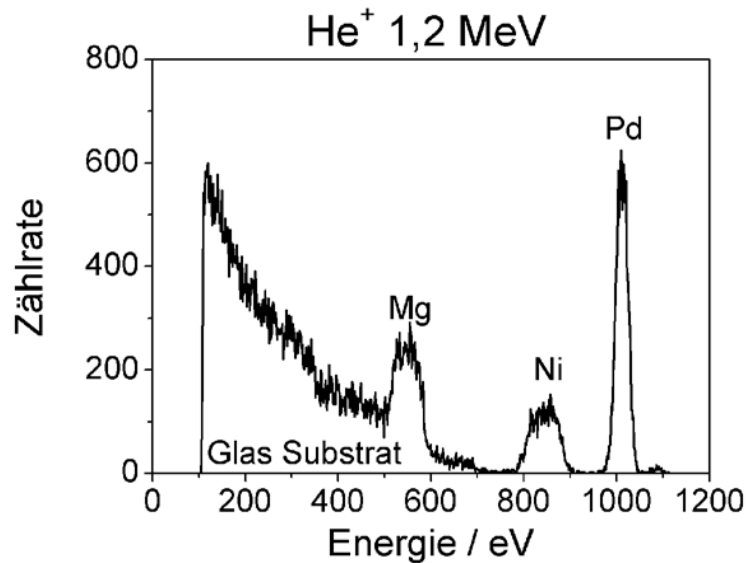


Abbildung 3.1: Bild der Aufdampfkammer (links) und Skizze der Aufdampfeinheit (rechts) der verwendeten Aufdampfanlage zur Herstellung der Schichten. Mg und Nickel wurden simultan mit zwei Elektronenstrahlquellen aufgedampft. Verschiedene Mg/Ni-Verhältnisse wurden durch Variation der Aufdampfzeiten erreicht. Der linke Tiegel ist ein Drehtiegel und kann mit maximal vier verschiedenen Materialien bestückt werden. Damit war die Herstellung von Schichtsystemen möglich.

Abbildung 3.2: RBS-Messung einer Mg_8Ni -Schicht zur Bestimmung des Mg/Ni-Verhältnisses. Die Messung wurde am 1. Physikalisches Institut der Universität Giessen mit He^+ Ionen einer Energie von 1,2 MeV durchgeführt.



Da eine der Elektronenstrahlquellen mit einem Drehtiegel ausgestattet ist, können mit der Anlage Schichtsysteme mit insgesamt 5 verschiedenen Materialien hergestellt werden. Palladium und andere Schichten konnten dementsprechend ohne Unterbrechung des Vakuums auf die optisch aktiven Mg_xNi -Schichten aufgebracht werden. Die Aufdampfraten und Schichtdicken wurden während des Aufdampfens mit Schwingquartzmessungen kontrolliert. Die Schichtdicken wurden nachträglich mittels Profilometrie mit einer Genauigkeit von etwa $\pm 10\%$ vermessen.

Die Abhängigkeit der Schichtzusammensetzung vom Verhältnis der Aufdampfraten von Mg und Ni wurde an zwei Proben mit unterschiedlichen Schichtzusammensetzungen mittels RBS-Messungen kalibriert. Abbildung 3.2 zeigt eine RBS-Messung an einer Schicht mit einem Mg/Ni Verhältnis von 7,8 auf einem Glassubstrat. Die Messungen wurden am 1. Physikalisches Institut der Universität Giessen durchgeführt. Der Fehler in der Angabe des Mg/Ni-Verhältnisses liegt bei $\pm 10\%$ [Has2005]. Die Messungen wurden sowohl mit He^+ - als auch mit H^+ -Ionen durchgeführt und ergaben eine gute Übereinstimmung zwischen den Messungen. Die Energie und der Strom der Ionen wurde gering gehalten, um eine Durchmischung von Mg und Pd zu vermeiden. Die Energie der Ionen liegt mit 1,2 MeV denn auch niedriger als bei RBS-Messungen sonst üblich.

Die Abbildung 3.3 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Bruchkanten aufgedampfter Schichten auf Glassubstraten mit unterschiedlicher Zusammensetzung. Wie im experimentellen Teil noch erläutert wird, entsprechen die Zusammensetzungen charakteristischen Bereichen im Umwandlungsverhalten. Alle Schichten sind mit einer dünnen Palladiumschicht von etwa 10 nm bedeckt. Die Bruchkanten wurden vor der Aufnahme mit einer sehr dünnen Pt-Schicht (< 5 nm) besputtert, um Aufladungen des Glassubstrates zu vermeiden. Mg_2Ni -Schichten (Abbildung 3.3 A) zeigen eine typische kolumnare Struktur wie sie für dünne Schichten häufig gefunden werden. Westerwaal et al. [Wes2006] fanden bei ihren Mg_2Ni -Schichten ebenso kolumnare Strukturen, wenn auch etwas stärker ausgeprägt. Demgegenüber zeigen Magnesium-reichere Schichten wie in Abbildung 3.3 B und C weniger Strukturen. Die Mg-Schicht in Abbildung 3.3 D zeigt eine grobkörnigere Struktur.

Eine Analyse der Schichten nach der Herstellung mittels Röntgenbeugung (Abbildung 3.4) zeigte, dass Schichten mit einem Mg/Ni-Verhältnis von etwa 4 bis 8 (entspricht in etwa 11 bis 20 At% Ni) röntgenamorph sind, während Ni-reichere Schichten Reflexe der intermetallischen Phase Mg_2Ni zeigen und Magnesium-reichere Schichten Reflexe von Mg. Beide,

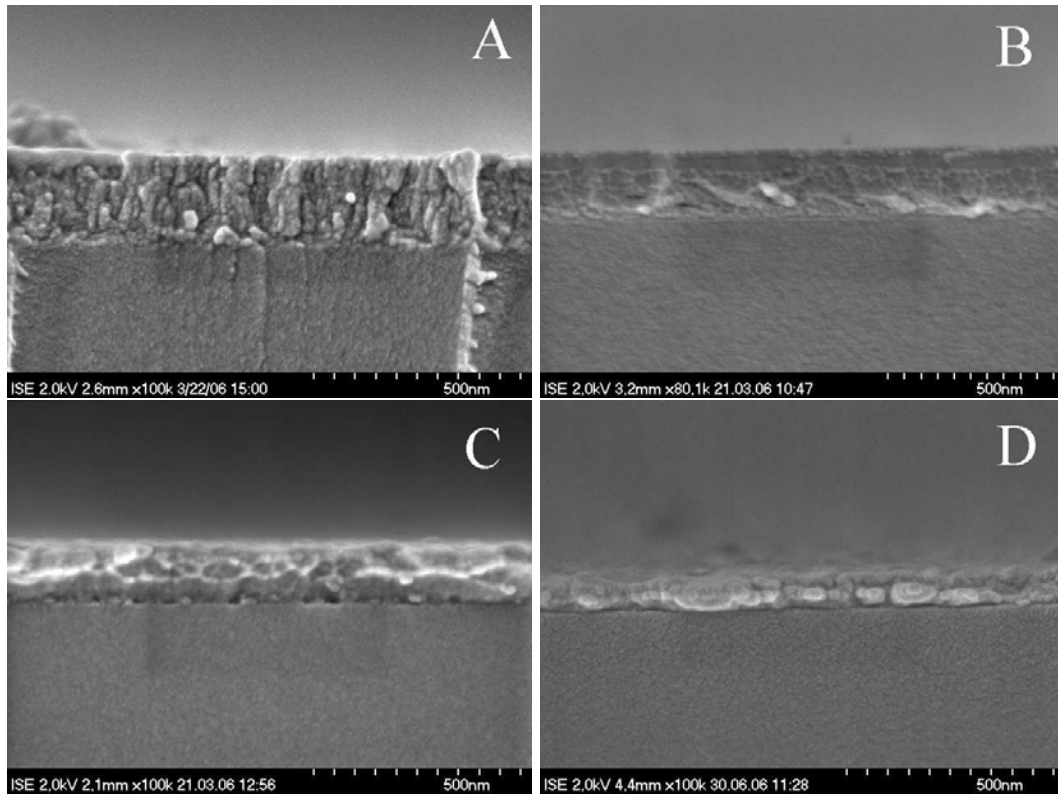


Abbildung 3.3: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Schichten mit unterschiedlicher Mg/Ni Verhältnissen. **A:** 200 nm dicke $\text{Mg}_{2,2}\text{Ni}$ -Schicht, 12 nm Pd. **B:** 200 nm dicke $\text{Mg}_{4,1}$ -Schicht, 12 nm Pd. **C:** 200 nm Mg_{14}Ni -Schicht. **D:** 140 nm Mg-Schicht, 12 nm Pd

Mg-reiche (gleiches gilt für reine Magnesiumschichten) wie Ni-reiche Schichten scheinen ein texturiertes Wachstum mit der c-Achse der hexagonalen Strukturen parallel zur Schichtnormalen zu zeigen. Dies ist deutlich zu erkennen, da nur Reflexe (00 l) in den Diffraktogrammen zu beobachten sind und wurde auch von anderen Autoren für dünne Mg_2Ni -Schichten [Loh2004a] und für reine Magnesiumschichten [Hig1999], [Isi2003] beobachtet. Im Gegensatz hierzu waren gesputterte Mg_xNi -Schichten unterschiedlicher Konzentration in der Arbeit von Richardson et al. [Ric2001] röntgenamorph.

Aus der Lage des 002 Reflexes von Magnesium ergibt sich die Gitterkonstante c in der Mg_{14}Ni -Schicht zu 5,2 Å und in einer reinen Magnesiumschicht zu 5,22 Å, was in guter Übereinstimmung mit einem Literaturwert von 5,199 Å [Han1938] ist. Ähnlich ergibt sich auch für Mg_2Ni aus den 003 und 006 Reflexen ein Gitterparameter c von 13,29 Å in Mg_2Ni und 13,24 Å in $\text{Mg}_{3,5}\text{Ni}$, verglichen mit einem Literaturwert von 13,23 Å [Hir1981]. Unter Vernachlässigung der Verbreiterung der Linien durch apparative Faktoren ergibt sich mit der bekannten Scherrer-Formel [War1969] für die gefundenen Reflexe der Mg_xNi -Schichten, Mg bzw. Mg_2Ni , eine Kristallitgröße in Wachstumsrichtung der Schicht (c -Achse des hexagonalen Gitters) von etwa 20 nm. Die Kristallitgröße der Phase Mg_2Ni war zudem in beiden untersuchten Schichten, Mg_2Ni und $\text{Mg}_{3,5}\text{Ni}$ gleich und scheint für Mg/Ni-Verhältnisse kleiner 3,5 nicht von der Zusammensetzung abzuhängen. Ein ähnliches Verhalten der Kristallitgröße der Phase Mg_2Ni wurde von van Mechelen [Mec2004b] gefunden.

Interessanterweise ist der Zusammensetzungsbereich, in dem röntgenamorphe Schichten gefunden wurden, in guter Übereinstimmung mit dem Bereich, der von Sommer et al. [Som1980] an schnell abgeschreckten Schmelzproben für amorphe Mg_xNi -Legierungen gefunden wurde (siehe Abschnitt 2.1.4). Die genauen Grenzen für röntgenamorphe Schichten wurden in der vorliegenden Arbeit jedoch nicht bestimmt.

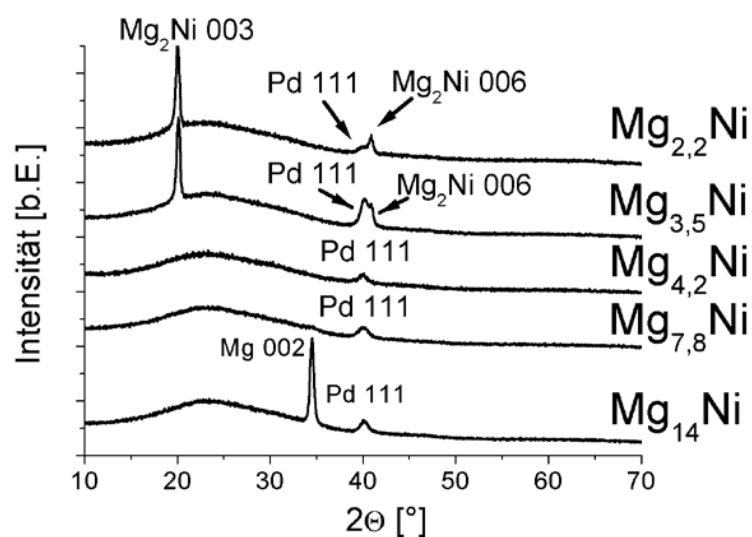


Abbildung 3.4: Röntgendiffraktogramme ($\theta/2\theta$ Scans) von Schichten mit unterschiedlichen Mg/Ni Verhältnissen nach der Herstellung. Magnesium reiche Schichten zeigen Reflexe, die Magnesium zugeordnet werden können, Nickel reichere Schichten zeigen Reflexe der intermetallischen Phase Mg₂Ni. Bei allen Schichten sind schwache Reflexe (111) der Pd-Deckschicht zu erkennen. Die Messungen wurden am Fraunhofer Institut für Angewandte Festkörperforschung durchgeführt.

Kapitel 4

Methoden

Die Schichten wurden mit verschiedenen Methoden sowohl im metallischen (dehydrierten) als auch im halbleitenden (hydrierten) Zustand untersucht. Die Untersuchung der Reaktionen mittels optischer Methoden nimmt in dieser Arbeit eine zentrale Stellung ein. Zur Charakterisierung der Schichten wurden neben den optischen Messungen sowohl Untersuchungen mit Augerelektronenspektroskopie als auch mit NMR-Spektroskopie durchgeführt. Ergänzend wurden Standardmethoden wie Röntgenbeugung, Rasterelektronenspektroskopie und Rutherford Backscattering Spectroscopy (siehe Kapitel 3) angewandt. In diesem Abschnitt sollen optische Eigenschaften von Materialien und die Grundlagen der Augerelektronenspektroskopie wie auch der NMR-Spektroskopie erläutert werden. Jeder Abschnitt schließt mit einer kurzen Beschreibung der angewandten Experimente und der verwendeten Geräte.

4.1 UV-VIS-NIR-Spektroskopie und Modelle zur Beschreibung optischer Materialeigenschaften

Der Schaltmechanismus und die Reaktionskinetik der Schichten beim Überströmen mit verdünntem Wasserstoff und Sauerstoff wurde mittels optischer Methoden untersucht. Hierzu wurde ein Messaufbau erweitert, mit dem simultan die Reflexionen sowohl von der Substratseite als auch von der Schichtseite und die Transmission der Schichten während der Umwandlung bei einer Wellenlänge von 660 nm ($\hbar\omega = 1,88$ eV) verfolgt werden kann (siehe Abschnitt 4.1.7). Zur Interpretation wurden zunächst die dielektrischen Funktionen der Schichten in den verschiedenen Zuständen bestimmt. Hierzu wurden mit einem Fourier-Transformations-Spektrometer Reflexions- und Transmissionsspektren im Energiebereich von 0,5 bis 3,9 eV gemessen. An die gemessenen Spektren wurden berechnete Spektren angepasst, bei denen zur Modellierung der dielektrischen Funktionen der Schichten einfache Modelle wie Lorentz-Oszillator oder Drude-Modell und zur Beschreibung von Mischschichten die Bruggemann-Formel für effektive Medien verwendet wurden.

In diesem Abschnitt sollen die allgemein bekannten Formeln zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Materialien kurz eingeführt werden. Die Herleitung der Formeln kann der Literatur entnommen werden ([Fox2001], [Hec2001], [Hum1971]). Am Schluss des Abschnitts sollen die zur Untersuchung verwendeten Geräte und Aufbauten erklärt werden.

4.1.1 Optische Konstanten

Aus den Maxwell'schen Gleichungen des Elektromagnetismus lassen sich für die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen (Lichtwellen) wellenähnliche Lösungen in einem Medium herleiten. Es lässt sich zeigen, dass die Lösungen für ebene Wellen von der Form

$$F = F_0 \exp(i(kx - \omega t)) \quad (4.1)$$

sind. Dabei sind x der Ort, k die Wellenzahl und ω die Kreisfrequenz der elektromagnetischen Welle.

Die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Medium kann durch eine einzige Größe, den komplexen Brechungsindex \tilde{n} (Gleichung 4.2) beschrieben werden.

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad (4.2)$$

Hierbei sind n der Realteil des Brechungsindex und κ der Extinktionskoeffizient.

Drückt man die Wellenzahl k in Gleichung 4.1 durch den Brechungsindex des Mediums aus,

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} = \tilde{n} \frac{\omega}{c} = (n + i\kappa) \frac{\omega}{c} \quad (4.3)$$

so erhält man das allgemeine Ergebnis für die Ausbreitung einer elektromagnetischen Welle in einem Medium.

$$F(x, t) = F_0 \exp\left\{i\left(\frac{\omega \tilde{n} x}{c} - \omega t\right)\right\} = F_0 \exp\{-\kappa \omega x / c\} \exp\{i(\omega n x / c - \omega t)\} \quad (4.4)$$

Gleichung 4.4 beschreibt für einen nichtverschwindenden Extinktionskoeffizienten κ aufgrund des ersten Terms auf der rechten Seite eine exponentielle Abschwächung der elektromagnetischen Welle in einem Medium. Nichtverschwindende Extinktionskoeffizienten erhält man sowohl bei Reflexion an Metallen, als auch bei Absorption in einem absorbierenden Medium. Ein Vergleich mit dem Lambert-Beerschen Gesetz liefert eine Beziehung zwischen dem Absorptionskoeffizienten α und dem Extinktionskoeffizienten κ .

$$\alpha = \frac{4\pi \kappa}{\lambda} \quad (4.5)$$

Wechselwirkung von Licht mit Materie

Die optischen Eigenschaften von Materie werden in den meisten Materialien durch ihre elektrischen und weniger durch ihre magnetischen Eigenschaften bestimmt. Das oszillierende elektrische Feld F der elektromagnetischen Welle induziert eine Polarisation P der Materie, welche sich mit der Suszeptibilität χ ergibt zu:

$$P = \epsilon_0 \chi F \quad (4.6)$$

Die Polarisation der Materie ist weiterhin mit der dielektrischen Verschiebung D verknüpft:

$$D = \epsilon_0 F + P \quad (4.7)$$

Da für isotrope Materialien außerdem

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r F \quad (4.8)$$

gilt, erhält man wie im nächsten Abschnitt bei der Beschreibung der atomistischen Modelle erläutert wird, über die Polarisation des Materials einen Ausdruck für die dielektrische Funktion ϵ_r . Im Allgemeinen ist die dielektrische Funktion $\tilde{\epsilon}_r$ wie der Brechungsindex eine komplexe Größe.

$$\tilde{\epsilon}_r = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (4.9)$$

Hierbei sind ϵ_1 und ϵ_2 der Real- bzw. Imaginärteil der dielektrischen Funktion.

Die dielektrische Funktion kann über folgende Beziehung, die aus den Maxwellschen Gleichungen folgt, in den komplexen Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$ umgerechnet werden.

$$\tilde{n}^2 = \tilde{\epsilon}_r \quad (4.10)$$

Aus dem komplexen Brechungsindex erhält man die messbaren optischen Eigenschaften wie Reflexion, Absorption und Transmission. Somit ist eine Beziehung zwischen Materialeigenschaften und optischen Eigenschaften hergestellt. Die expliziten Relationen zwischen den Real- und Imaginärteilen der beiden Größen \tilde{n} und $\tilde{\epsilon}_r$ sind im Anhang B angegeben.

4.1.2 Atomistische Beschreibung optischer Eigenschaften von Materialien

Die atomistische Beschreibung der optischen Eigenschaften von Materialien geht davon aus, dass es verschiedene ‘gebundene’ Oszillatoren im Material mit spezifischen Resonanzfrequenzen gibt (elektronische Übergänge oder atomare Schwingungen in polaren Medien) und freie Ladungen in Metallen oder dotierten Halbleitern (Drude-Modell). Im Bändermodell der Festkörper entsprechen die Resonanzen gebundener Elektronen Interbandübergängen und die Anregungen freier Elektronen Intrabandübergängen zwischen besetzten und unbesetzten Energiezuständen.

In den folgenden Abschnitten werden die Gleichungen für die klassischen Modelle, die in dem verwendeten Simulationsprogramm implementiert sind, und die wichtigsten Folgerungen daraus erläutert. Auf eine genaue mathematische Herleitung der Formeln wird verzichtet, da sie in jedem Standardtextbuch über Optik beschrieben ist.

Lorentz-Oszillator

Zur Herleitung der dielektrischen Funktion gebundener Oszillatoren wird angenommen, dass das oszillierende elektrische Feld im Material Dipole in Schwingungen versetzt. Bei elektronischen Übergängen stellt man sich diese als gebundene Elektronen vor, die auf stabilen Bahnen um den Kern gehalten werden und durch Rückhalterkräfte an den Atomkern gebunden sind. Polare Medien besitzen außerdem aufgrund der unterschiedlich geladenen Ionen Dipole, die durch ein oszillierendes elektrisches Feld in Schwingungen versetzt werden können. Bei Resonanz wird Energie von der eingestrahnten Welle absorbiert. Die Resonanzfrequenzen ω_0 hängen von der Stärke der Rückhalterkräfte (Bindungen) und den (reduzierten) Massen der Dipole ab. Elektronische Übergänge findet man im nahen infraroten, sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Wegen der größeren Masse der Ionen findet man die Übergänge der atomaren Schwingungen im infraroten Spektralbereich.

Zur Herleitung der dielektrischen Funktion berechnet man zunächst aus der Bewegungsgleichung (gedämpfter harmonischer Oszillator) die Polarisation des Materials. Daraus erhält man einen Ausdruck für die dielektrische Funktion eines Oszillators:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (4.11)$$

Dabei sind N die Anzahl an Atomen pro Volumeneinheit, ω_0 die Resonanzfrequenz und γ die Dämpfung, wobei die Dämpfung die Breite der Resonanzlinie bestimmt.

Wie in der Einleitung dieses Kapitels erwähnt, besitzt ein Material in der Regel mehrere Oszillatoren. Weiterhin findet man experimentell, dass verschiedene Übergänge unterschiedliche Absorptionsstärken besitzen, was man empirisch durch einen weiteren Parameter, der

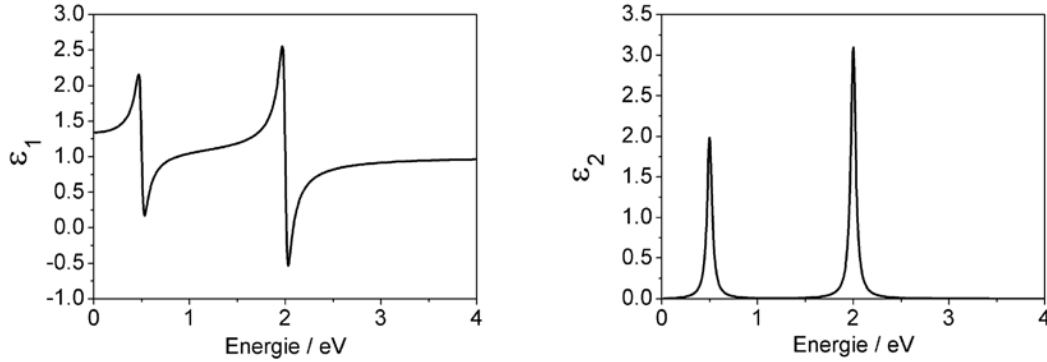


Abbildung 4.1: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion eines hypothetischen Materials mit zwei Resonanzfrequenzen $\hbar\omega_0$ im sichtbaren (2 eV) und infraroten (0,5 eV) Spektralbereich.

Oszillatorstärke f_j berücksichtigt. Die unterschiedlichen Oszillatorstärken entstehen durch unterschiedliche quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeiten.

Außerdem kann der jeweilige Oszillator bei höheren Frequenzen als der Resonanzfrequenz den Schwingungen des elektrischen Feldes nicht mehr folgen, weshalb der Einfluss auf die dielektrische Funktion verschwindet. Bei kleineren Frequenzen verhält sich der Oszillator stationär und führt zu einem konstanten Beitrag zur dielektrischen Funktion. Bei der Modellierung eines Materials in einem bestimmten Spektral- bzw. Frequenzbereich kann man den Einfluss der Oszillatoren bei höheren Frequenzen somit durch einen konstanten dielektrischen Hintergrund $1 + \chi$ modellieren. Daraus ergibt sich für die Formel für die dielektrische Funktion, wie sie auch von dem verwendeten Simulationsprogramm verwendet wird:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \sum_j \frac{f_j}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} = 1 + \chi + \sum_j \frac{f_j^*}{\omega_{j0}^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (4.12)$$

Abbildung 4.1 zeigt als Beispiel die Abhängigkeit der dielektrischen Funktion in einem Material mit 2 Resonanzfrequenzen bei 0,5 eV und 2 eV. Während ϵ_2 zwei scharfe Maxima aufweist, zeigt ϵ_1 eine kompliziertere Abhängigkeit von der Frequenz bzw. Energie. Realteil n und Imaginärteil κ des komplexen Brechungsindex zeigen ein ähnliches Verhalten, da näherungsweise gilt: $n \approx \sqrt{\epsilon_1}$ und $\kappa \approx \epsilon_2/n$ [Fox2001]. Das Modell zeigt, dass ein solches Material sowohl Absorption als auch eine Abhängigkeit des Brechungsindex von der Frequenz (Dispersion) nur in der Nähe der Resonanzfrequenzen besitzt.

Aus Gleichung 4.11 lassen sich bei sehr kleinen Frequenzen ($\epsilon_{stationär}$) und bei sehr hohen Frequenzen ϵ_∞ Grenzwerte berechnen. Die Differenz der beiden ergibt sich zu

$$\epsilon_{stationär} - \epsilon_\infty = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0 \omega_0^2} \quad (4.13)$$

und ist proportional zur statischen Polarisierbarkeit des betreffenden Überganges. Dies ergibt sich aus einem Vergleich der statischen Polarisierbarkeit [Kit1999] mit dem Ausdruck aus Gleichung 4.13.

Drude-Lorentz Modell freier Elektronen

Metalle und dotierte Halbleiter besitzen freie Ladungsträger. Die dielektrische Funktion freier Elektronen lässt sich analog zum Lorentzmodell leicht bestimmen, wenn man die Herleitung

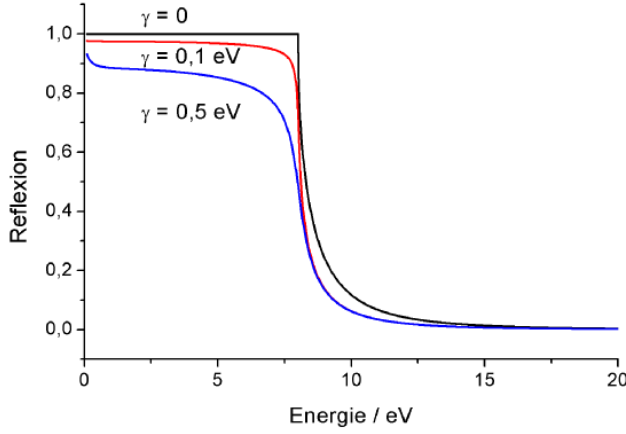


Abbildung 4.2: Reflexion eines hypothetischen Metalls mit einer Plasmafrequenz $\hbar\omega_p$ von 8 eV und bei verschiedenen Dämpfungskonstanten γ .

der Polarisation ohne rückhaltende Kraft ($\omega_0 = 0$) durchführt. Für die dielektrische Funktion freier Ladungsträger erhält man:

$$\epsilon_r(\omega) = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \frac{1}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} = 1 - \frac{\omega_p^2}{(\omega^2 + i\gamma\omega)} \quad (4.14)$$

In dieser Gleichung bedeutet

$$\omega_p = \left(\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.15)$$

die Plasmafrequenz des Materials, die von der Anzahl der freien Elektronen N abhängt. In der Gleichung wurde die Masse freier Elektronen m_0 verwendet, wobei in einer genaueren Analyse die effektive Masse m_e^* der Elektronen im Metall verwendet werden muss.

Wie leicht gezeigt werden kann, ergibt sich aus Gleichung 4.14 für Frequenzen kleiner der Plasmafrequenz eine sehr hohe Reflexion, die oberhalb der Plasmafrequenz kleiner wird und für sehr hohe Frequenzen gegen Null geht (siehe Abbildung 4.2) [Hum1971]. Bei Metallen wird in diesem Modell davon ausgegangen, dass die Elektronenkonzentration gleich der Metallatomdichte multipliziert mit der Valenzelektronenanzahl ist. Typische Plasmafrequenzen liegen zwischen 5 und 16 eV.

4.1.3 Optische Übergänge im Bändermodell

Im Bändermodell von Festkörpern werden optische Übergänge durch Anregungen von Elektronen aus besetzten Zuständen in unbesetzte Zustände beschrieben. Man unterscheidet zwischen Interbandübergängen, die im atomistischen Modell gebundenen Elektronen entsprechen und Intrabandübergängen, die im atomistischen Modell freien Elektronen entsprechen. Bei den Übergängen gilt Energie- und Impulserhaltung. Photonen besitzen im optischen Spektralbereich einen viel kleineren Impuls und damit Wellenzahlvektor \mathbf{k} als Elektronen. Direkte Übergänge bei Absorption von Photonen werden aufgrund der Impulserhaltung in einem Energie-Wellenzahl-Diagramm durch vertikale Linien dargestellt (Abbildung 4.3, linke Seite). Unter Einbezug von Phononen mit Wellenzahlvektor \mathbf{q} können neben direkten Übergängen auch indirekte Interbandübergänge angeregt werden (siehe Abbildung 4.3, rechte Seite). Da indirekte Übergänge einen Dreiteilchenprozess darstellen, finden diese mit einer geringeren Wahrscheinlichkeit als direkte Übergänge statt.

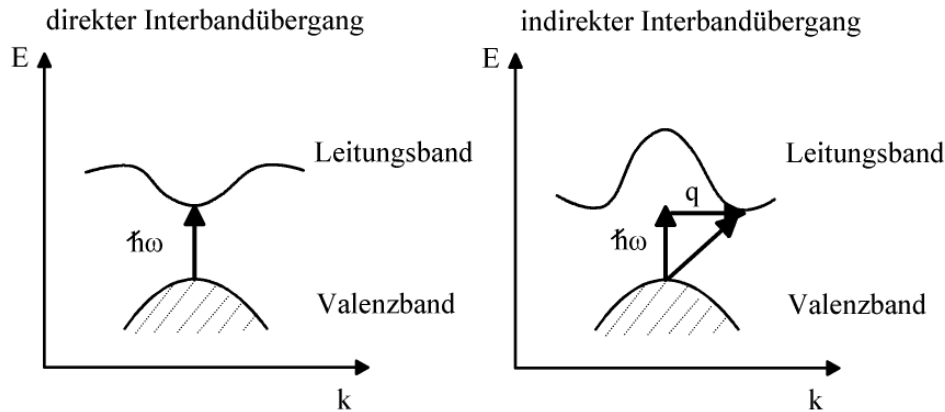


Abbildung 4.3: Interbandübergänge in Halbleitern. **Links:** Direkter Interbandübergang. **Rechts:** Indirekter Interbandübergang unter Einbeziehung eines Phonons mit Wellenzahlvektor q .

Metalle besitzen halbgefüllte Bänder. Unter Einbezug von Phononen können in diesen Bändern schon bei sehr kleinen Energien Intrabandübergänge angeregt werden (siehe Abbildung 4.4 linke Seite). Wie bereits erwähnt entsprechen diese Übergänge den optischen Anregungen von freien Elektronen. Daneben können in Metallen wie bei Halbleitern auch Interbandübergänge angeregt werden, die die optischen Eigenschaften beeinflussen. Durch das Auftreten von Interbandübergängen wird die Reflexion vor allem im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich gegenüber der Voraussage aus den Drudeschen Formeln verringert. Da die Eindringtiefe elektromagnetischer Wellen in Metallen gering ist, sind dabei nur Übergänge mit hoher Wahrscheinlichkeit von Bedeutung. Deswegen sind vor allem direkte Übergänge mit einer hohen Zustandsdichte besetzter und unbesetzter Zustände relevant („joint density of states“). Übergangsmetalle besitzen d-Bänder mit einer hohen Zustandsdichte. Aus diesem Grund findet man bei Übergangsmetallen Übergänge von besetzten d-Bändern in unbesetzte Zustände oberhalb des Fermi-niveaus. Dies ist auf der rechten Seite in Abbildung 4.4 dargestellt. Finden die Übergänge im sichtbaren Spektralbereich statt, bestimmen diese Übergänge die Farbe in der Reflexion von Metallen wie Cu. In Metallen wie Aluminium oder Magnesium können starke Übergänge zwischen besetzten und unbesetzten Bändern auftreten, die einen parallelen Verlauf in einem Energie-Wellenzahl-Diagramm aufweisen [Fox2001].

4.1.4 Effektivmedium-Theorien: Bruggemann-Formel

Mischungen aus Materialien mit verschiedenen Brechungsindizes stellen Inhomogenitäten dar. Falls die Inhomogenitäten wie Teilchengrößen und Abstände zwischen den Teilchen wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge sind, „sieht“ das Licht dennoch ein homogenes Material und es treten keine Streueffekte auf. Das Gemisch kann in diesem Fall durch eine effektive dielektrische Funktion ϵ_{eff} beschrieben werden, für die es verschiedene Ansätze gibt. Anwendungen solcher Effektivmediumtheorien finden sich z.B. bei der Beschreibung der optischen Eigenschaften von porösen Materialien [The1995] oder von Beschichtungen für Solarabsorber (z.B. [Zha2006]). In dieser Arbeit wurde die Bruggemann-Formel vorwiegend dazu verwendet, um Metall-Dielektrikum-Mischungen zu beschreiben.

Im Allgemeinen mitteln Effektivmedium-Theorien zwei Phasen, von denen die eine als Matrix mit der dielektrischen Funktion ϵ_M und die andere als eingebettete Teilchen mit der dielektrischen Funktion ϵ_P betrachtet werden. Abhängig von der Anordnung der Teilchen und deren dielektrischen Funktionen treten Resonanzen auf, die in den Einzelmaterialelementen nicht auftreten [The1989]. Es gibt verschiedene einfache (Bruggemann oder Maxwell-Garnett) und

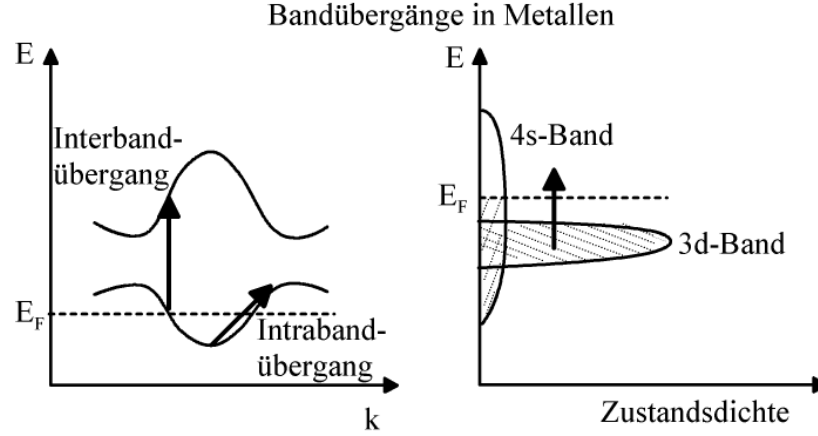


Abbildung 4.4: Metalle besitzen halbgefüllte Bänder, bei denen unter Einbeziehung von Phononen schon bei sehr kleinen Anregungsenergien Intrabandübergänge stattfinden können. Gleichzeitig können wie bei Halbleitern Interbandübergänge stattfinden. Im rechten Teil ist die Zustandsdichteverteilung eines Übergangsmetalls schematisch dargestellt. Bei Übergangsmetallen mit d-Bändern finden Übergänge zwischen den besetzten d-Bändern in unbesetzte Zustände oberhalb der Fermienergie statt.

allgemeinere Theorien (Bergman-Darstellung), die sich in der Komplexität, d.h. insbesondere auch der Anzahl der anzupassenden Parameter, und der Breite der auftretenden Resonanzen unterscheiden.

In der vorliegenden Arbeit wurde mit der Bruggemann-Formel die in der Literatur am häufigsten verwendete Effektivmedium-Theorie benutzt ([Bru1935], [The1989]). Die Bruggemann-Formel 4.16 besitzt als einzigen Parameter, der die Topographie des Materials beschreibt, den sogenannten Füllfaktor FF (= Volumenanteil) der eingebetteten Teilchen. Ab einem festen Füllfaktor $FF = 1/3$ tritt immer Perkolation zwischen den Teilchen auf. Die Funktion besitzt außerdem eine kontinuierliche Verteilung an geometrieabhängigen Resonanzen. Gleichung 4.16 gilt für kugelförmige Teilchen.

$$(1 - FF) \frac{\epsilon_M - \epsilon_{eff}}{\epsilon_M + 2\epsilon_{eff}} + FF \frac{\epsilon_P - \epsilon_{eff}}{\epsilon_P + 2\epsilon_{eff}} = 0 \quad (4.16)$$

4.1.5 Elektromagnetische Wellen an Grenzflächen: Fresnelsche Gleichungen

An einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes wird eine elektromagnetische Welle teilweise reflektiert und transmittiert. Dies folgt aus den Randbedingungen für die elektrischen und magnetischen Felder an der Grenzfläche. So bleiben die Tangentialkomponenten des elektrischen und des magnetischen Feldes an der Grenzfläche erhalten. Aus den Randbedingungen lassen sich Amplituden-Reflexionskoeffizienten ρ_{ab} und Transmissionskoeffizienten τ_{ab} für eine Grenzfläche zwischen Medium a mit Brechungsindex n_a und Medium b mit Brechungsindex n_b berechnen. Diese sind von den Brechungsindizes der beiden Materialien und von der Polarisation der elektromagnetischen Welle abhängig. Für den allgemeinen Fall mit einem Einfallswinkel θ_a der elektromagnetischen Welle, dem Winkel θ_b der gebrochenen Welle und für nicht magnetische Materialien ($\mu_a, \mu_b = 1$) gilt:

$$s - \text{Polarisation} : \rho_{ab} = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right) = \frac{n_a \cos \theta_a - n_b \cos \theta_b}{n_a \cos \theta_a + n_b \cos \theta_b} \quad (4.17)$$

$$\tau_{ab} = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right) = \frac{2n_a \cos \theta_a}{n_a \cos \theta_a + n_b \cos \theta_b} \quad (4.18)$$

$$p - \text{Polarisation} : \rho_{ab} = \left(\frac{E_{0r}}{E_{0i}} \right) = \frac{n_b \cos \theta_a - n_a \cos \theta_b}{n_a \cos \theta_b + n_b \cos \theta_a}$$

$$\tau_{ab} = \left(\frac{E_{0t}}{E_{0i}} \right) = \frac{2n_a \cos \theta_a}{n_a \cos \theta_b + n_b \cos \theta_a} \quad (4.19)$$

Dabei sind E_{0i} , E_{0r} und E_{0t} die Amplituden der eingestrahnten, reflektierten bzw. transmittierten Welle. Durch quadrieren der Reflexions- bzw. Transmissionskoeffizienten ρ_{ab} bzw. τ_{ab} erhält man die reflektierte bzw. transmittierte Intensität. Bei bekannten Brechungsindizes n_a und n_b kann somit die Reflexion bzw. Transmission an einer Grenzfläche bestimmt werden. Bei Schichtsystemen treten mehrere Grenzflächen auf und es müssen Interferenzen berücksichtigt werden.

4.1.6 Verwendete Spektrometer und Auswertungsprogramm

Zur Bestimmung der optischen Funktionen wurden Transmissions- und Reflexionsspektren mit einem Fourier-Spektrometer IFS66 der Firma Bruker im Wellenlängenbereich von 0,32 bis 2,4 μm gemessen. Für den Bereich 0,32 bis 0,42 μm wird dabei ein Photomultiplier, für den Bereich 0,4 μm bis 1,1 μm eine Si-Diode und für den Bereich 0,9 μm bis 2,4 μm eine InGaAs-Diode als Detektoren verwendet. Die Bereiche überschneiden sich leicht. Die Messungen werden unter einem Einstrahlwinkel von 8° vorgenommen und für die Messungen wurde eine integrierende Kugel verwendet.

Zur Aufnahme von Reflexionsspektren während der Reaktion mit Wasserstoff wurde ein Spektrometer mit einem Vielkanalanalysator (OTSUKA MCPD 1000) und einer Halogenlampe als Lichtquelle verwendet. Dieses Spektrometer erlaubte Messungen im Wellenlängenbereich von 0,45 bis 1,2 μm mit einer Messzeit im Sekundenbereich. Im Gegensatz hierzu dauert eine Messung mit dem Fourier-Spektrometer etwa 5 Minuten. Die Genauigkeit dieses Spektrometers ist gegenüber dem Fourierspektrometer zwar geringer, für das Ziel dieser Messungen aber ausreichend.

Zur Bestimmung der dielektrischen Funktionen aus den optischen Spektren und zur Simulation der Umwandlungsprozesse wurde ein kommerziell erhältliches Programm namens Code [The2004] benutzt.

4.1.7 Aufbau zur Untersuchung der Umwandlung der Schichten

Der Schaltmechanismus und die Kinetik der Hydrierung bzw. Dehydrierung wurde standardmäßig mit einem einfachen Aufbau untersucht, der in Abbildung 4.5 skizziert ist. Mit diesem Aufbau können während der Umwandlung sowohl die Transmission als auch beide Reflexionen von der Substratseite und der Schichtseite verfolgt werden. Für die Messungen wurden rote Leuchtdioden mit einer mittleren Wellenlänge von 660 nm (1,88 eV) als Lichtquelle benutzt. Die Photonenenergie liegt damit je nach Schichtzusammensetzung in der Nähe bzw. unterhalb der Bandlücke, so dass in den hydrierten Bereichen die Absorption gering ist. Durch die Messung beider Reflexionen und aufgrund der geringen Eindringtiefe des Lichtes in Metallen kann unterschieden werden, an welcher Grenzfläche die Reaktion zwischen den beiden Zuständen beginnt, bzw. ob die Reaktion homogen über die ganze Schicht verläuft.

Während die Transmission mit unbeschichteten Objektträgergläsern referenziert wurde, wurde als Referenz für die Reflexionsmessungen eine gesputterte Aluminium-Schicht auf Glas

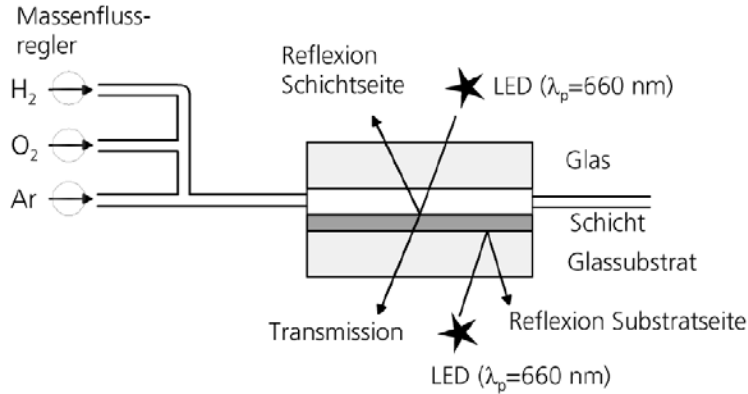


Abbildung 4.5: Messplatz zur Untersuchung des Schaltmechanismus und der Kinetik bei Hydrierung als auch Dehydrierung der Schichten.

verwendet. Mit rechnergesteuerten Gasflussreglern konnten verschiedene Wasserstoff- und Sauerstoffgemische mit Argon hergestellt und in eine Gaszelle eingeleitet werden. Während der Umwandlungen wurden die Sauerstoff- und Wasserstoffpartialdrücke konstant gehalten. Vor jedem Gaswechsel von Wasserstoff zu Sauerstoff und umgekehrt wurden die Zellen für kurze Zeit mit Argon gespült.

4.2 Augerelektronenspektroskopie (AES)

Die Augerelektronenspektroskopie ist eine oberflächensensitive Messmethode und verwandt mit der Photoelektronenspektroskopie [Bri1990]. Mit dieser Methode wurde die Schichtstruktur im metallischen Zustand chemisch untersucht. Durch sequentielles Absputtern der Schicht mit einer Ar^+ -Ionenkanone wurden Tiefenprofile der Schichten aufgenommen, um Grenzflächenreaktionen und Oxidationsreaktionen während der Herstellung und während des Zyklens mit wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Gasen sichtbar zu machen. Versuche zur Untersuchung im hydrierten halbleitenden Zustand konnten nicht erfolgreich durchgeführt werden, da die Hydrid-Phasen im Vakuum, insbesondere bei Ionenbeschuss und unter dem Einfluss des Primärelektronenstrahls nicht stabil waren.

4.2.1 Messprinzip

Bei der Augerelektronenspektroskopie wird die Probe mit einem Elektronenstrahl mit Energien E_0 im Bereich von 1-10 keV oder höher angeregt (Abbildungen 4.6 und 4.7). Dabei werden Elektronen aus kernnahen Energieniveaus mit der Bindungsenergie E_A aus den Atomen emittiert. Dieser Prozess findet bis zu einer Tiefe im Bereich von etwa 1-3 μm statt. Das entstandene Loch in diesem Niveau wird durch ein Elektron von weniger tief liegenden Niveaus B mit der Energie E_B besetzt. Die dabei frei werdende Energie ($E_A - E_B$) kann entweder durch Emission eines Röntgenquants (EDX-Methode) oder durch Emission eines Auger-Elektrons (nach Pierre Auger) aus einem Energieniveau E_C ausgeglichen werden. Die emittierten Auger-Elektronen haben eine elementspezifische kinetische Energie E_{Auger} von:

$$E_{\text{Auger}} = E_A - E_B - E_C^* \quad (4.20)$$

Die Energie E_C^* des Niveaus, aus dem das Auger-Elektron emittiert wird, unterscheidet sich dabei von der Grundzustandsenergie, $E_C^* \neq E_C$, da sich die Energie durch das vorhandene Loch im Niveau E_B ändert. Eine korrekte Beschreibung der Augerenergien eines

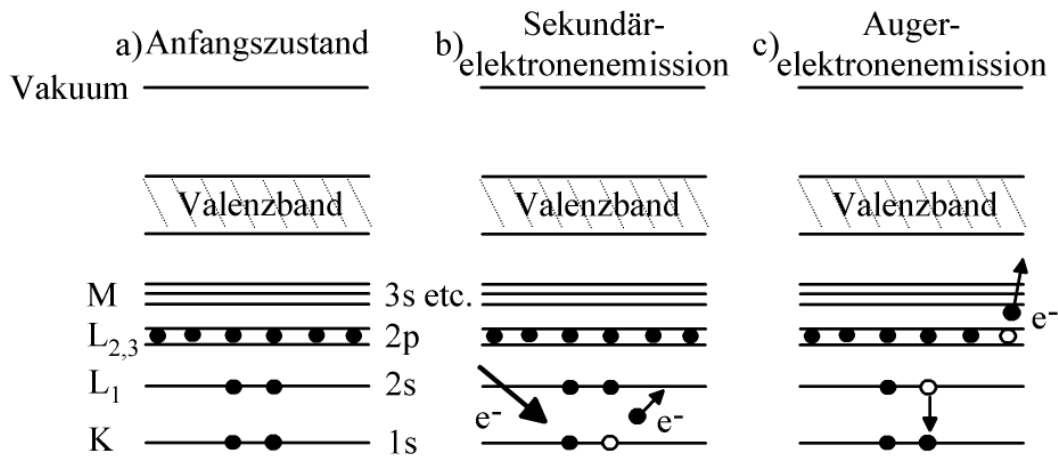


Abbildung 4.6: Skizze zur Veranschaulichung der Anregung eines Auger-Elektrons. Zunächst wird ein Elektron aus einem kernnahen Niveau angeregt. Das entstandene Loch wird durch ein Elektron mit geringerer Bindungsenergie aufgefüllt. Die frei werdende Energie wird zur Emission eines Auger-Elektrons mit einer spezifischen kinetischen Energie aufgebraucht (nach [Ohr1992]).

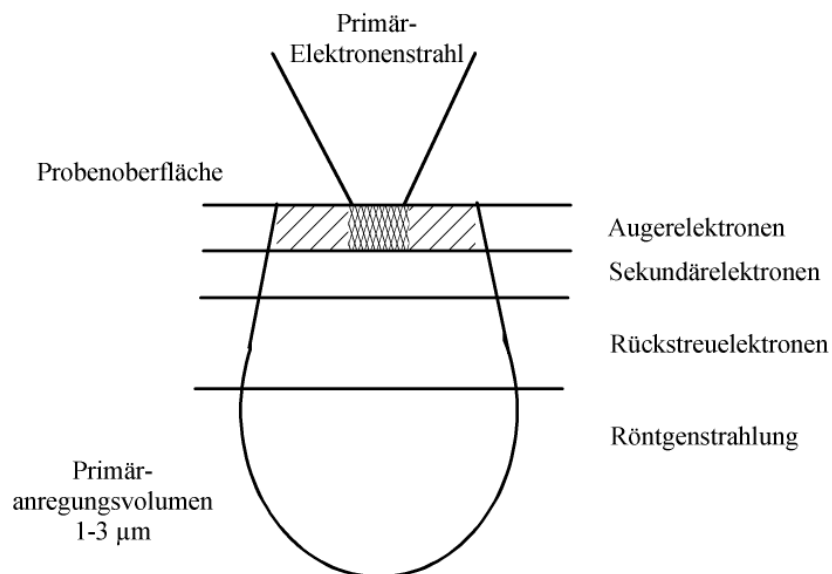


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des Anregungsvolumens bei Anregung einer Probe mit einem Elektronenstrahl. Die Primärelektronen dringen bis zu einer Tiefe von etwa $1 - 3 \mu\text{m}$ in das Material ein und regen verschiedene Prozesse an. Wegen ihrer starken Wechselwirkung mit dem Material können Sekundär- und Auger-Elektronen nur aus oberflächennahen Bereichen mit ihrer elementspezifischen Energie detektiert werden. Neben dem Primärstrahl können auch rückgestreute Elektronen Sekundärelektronen und Auger-Elektronen anregen. Nach [Bri1990].

Endzustands x berücksichtigt die Wechselwirkungsenergie $\mathbb{F}(BC : x)$ der Löcher in B und C und sogenannte Relaxationsterme. Die Relaxationsterme stammen von einer Abschirmung der Löcher, die durch Relaxation von äußeren elektronischen Orbitalen Richtung Atomkern erreicht wird. Neben dieser intraatomaren Relaxation R_x^{in} treten in Festkörpern und Molekülen auch extraatomare Relaxationsterme R_x^{ex} auf, da zusätzliche Elektronen zur Abschirmung zur Verfügung stehen. Die Energie eines Auger-Elektrons lässt sich somit beschreiben durch:

$$E_{Auger} = E_A - E_B - E_C - \mathbb{F}(BC : x) + R_x^{in} + R_x^{ex} \quad (4.21)$$

Die Korrekturterme \mathbb{F} und R_x^{in} bzw. R_x^{ex} sind in der Regel nicht vernachlässigbar und können im Bereich von 10-20 eV liegen [Kow1974], [Bri1990]. Ein semiempirischer Ansatz mit experimentell bestimmten Bindungsenergien E_i und berechneten Korrelationstermen \mathbb{F} , R_x^{in} und R_x^{ex} liefert eine Genauigkeit im Bereich von einigen eV. Die eigentliche Stärke der Elektronenspektroskopiemethoden wie XPS und Augerelektronenspektroskopie liegt jedoch in der Unterscheidbarkeit verschiedener chemischer Phasen (chemische Verschiebung) [Bri1990], [Zhu1998]. So lassen sich unterschiedliche Legierungen wie auch unterschiedliche Oxidationszahlen z.B. in Metallen und Oxiden unterscheiden. Die chemische Verschiebung kommt dadurch zustande, dass sich in unterschiedlichen chemischen Umgebungen die Valenzelektronendichte am Atom ändert und damit die Bindungsenergien E_i der Rumpfelektronen. Bei Auger-Elektronen spielen auch Veränderungen in den Korrelations- und Relaxationstermen eine Rolle ([Ben1983], [Kow1974]).

4.2.2 Oberflächenempfindlichkeit

Die Oberflächenempfindlichkeit der Augerelektronenspektroskopie beruht auf der geringen mittleren freien Weglänge von Elektronen mit den für Auger-Elektronen charakteristischen kinetischen Energien. Die Elektronen werden auf ihrem Weg zur Oberfläche inelastisch und elastisch gestreut. Dadurch wird die Intensität der austretenden Elektronen mit der elementspezifischen Augerenergie abhängig von der Austrittstiefe abgeschwächt. Die Abschwächung lässt sich durch Experimente bestimmen, in denen man die Intensität eines Signals I_A mit einer Übersicht eines bestimmten Materials der Dicke d misst.

$$\frac{I_A^d}{I_A^0} = \exp\left(\frac{-d}{\lambda \cos \alpha}\right) \quad (4.22)$$

Dabei sind I_A^0 und I_A^d die Intensitäten an der Oberfläche bzw. nach Durchtritt einer Schicht der Dicke d . Aus solchen Experimenten erhält man die Abschwächungslänge λ . Abbildung 4.8 zeigt die Abschwächungslänge in Abhängigkeit der Energie der Elektronen in verschiedenen Elementmaterialien. Die Abschwächungslänge ist von der Energie der Elektronen und nur wenig vom Material abhängig und zeigt bei etwa 50 eV ein Minimum. Die Abschwächungslängen liegen im Bereich von etwa 2-10 Atomlagen. Seah und Dench [Sea1979] fanden, dass die Daten der Abschwächungslängen durch Gleichungen für drei Materialklassen beschrieben werden können. Die folgende Formel gilt für Elemente:

$$\lambda = \frac{538}{E^2} + 0,41(aE)^{0,5} \quad \text{in Monolagen} \quad (4.23)$$

Dabei ist a (in nm) die mittlere Dicke einer Monolage, gegeben durch $a^3 = 10^{24} M / \rho N_A$ mit M der Molmasse, ρ der Dichte (in g/cm^3) und N_A der Avogadrozahl. E ist die Energie der austretenden Elektronen in eV.

Es soll an dieser Stelle noch erwähnt werden, dass es neben diesen empirischen Gleichungen von Tanuma et al. [Tan1988], [Tan1990] auch theoretisch bestimmte Gleichungen für

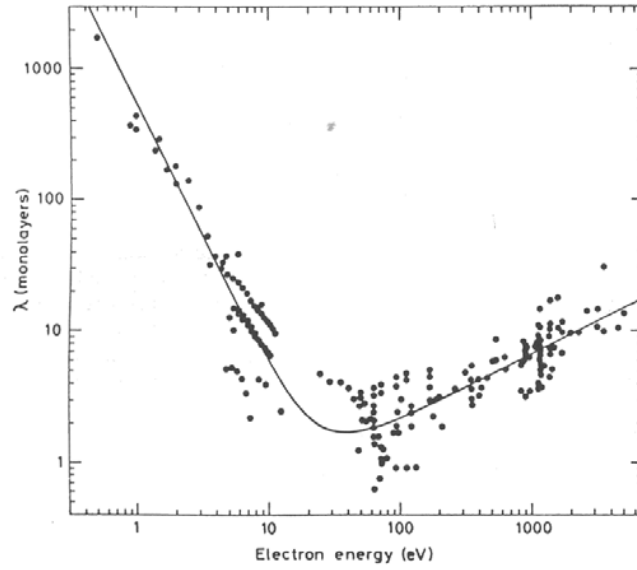


Abbildung 4.8: Abhängigkeit der Abschwächungslänge von der Energie in verschiedenen Materialien (nach Seah et al. [Sea1979]).

inelastische freie Weglängen (IMFP=Inelastic Mean Free Path) gibt. Aufgrund elastischer Streuprozesse ist die Abschwächungslänge systematisch kleiner als die IMFP [Bri1990].

4.2.3 Notation und Plasmonen-Verlust-Peaks

Auger-Peaks werden im allgemeinen in der sogenannten Röntgen-Notation angegeben, die sich von der *jj*-Kopplung ableitet. Dabei wird die Hauptschale n als Großbuchstabe ($K \equiv n = 1$, $L \equiv n = 2$, $M \equiv n = 3 \dots$) und verschiedene Kombinationen aus Drehimpuls l und Spin s als Ziffer angegeben. Als Beispiel für einen Auger-Elektronen-Übergang ergibt sich z.B. KL_1L_2 . Dies entspricht der Ionisation eines $1s_{1/2}$ Elektrons, dem Auffüllen des entstandenen Loches durch ein $2s_{1/2}$ Elektron und der Emission eines Auger-Elektrons aus dem $2p_{3/2}$ -Niveau. Übergänge unter Beteiligung von Valenzelektronen werden mit einem V gekennzeichnet.

Neben den eigentlichen Auger-Signalen treten in den Spektren auch Signale auf, die dadurch entstehen, dass die Auger-Elektronen beim Austritt aus dem Material Plasmonen anregen können. Die Plasmonen-Verlust-Signale findet man im Spektrum bei Energien unterhalb der Auger-Signale, die einem Vielfachen der Plasmonenenergie $\hbar\omega_p$ entspricht. Ein Plasmon ist ein Quant der Plasmaschwingung, die einer kollektiven, longitudinalen Anregung der Valenzelektronen entspricht. Aus der Bewegungsgleichung für longitudinale Plasmaschwingungen [Kit1999] folgt für die Plasmafrequenz ω_p mit Gleichung 4.15 der gleiche Ausdruck, der in Abschnitt 4.1 bei der Herleitung der dielektrischen Funktion freier Ladungsträger erhalten wurde.

4.2.4 Quantifizierung

Die gemessene Intensität der Auger-Elektronen ist sowohl von Materialparametern als auch von Geräteparametern abhängig. Der Strom I_A , der durch die emittierten Auger-Elektronen im Detektor erzeugt wird, kann mit folgender Gleichung beschrieben werden [Bri1990]:

$$I_A = I_0 \sigma_A(E_0) \cdot R(E_A) \gamma \cdot T(E_A) \cdot D(E_A) \int_0^\infty N_A(z) \cdot \exp\left\{-\frac{z}{\lambda_M(E_A) \cos \theta}\right\} dz \quad (4.24)$$

Der Primärelektronenstrahl mit dem Strom I_0 ionisiert Atome des Elements A mit dem von der Bindungsenergie der jeweiligen Rumpfelektronen abhängigen Ionisierungsquerschnitt $\sigma_A(E_0)$. Die Ionisierung kann auch durch aus größeren Tiefen zurückgestreuten Elektronen angeregt werden, was durch den Rückstreufaktor $R(E_A)$ berücksichtigt wird. Nach Anregung des Augerübergangs mit der Wahrscheinlichkeit γ durchtritt das Auger-Elektron das Material eine gewisse Strecke, die durch die Abschwächungslänge λ_M charakterisiert ist. Durch Integration der Atomdichte in verschiedenen Tiefen z mit einer Gewichtung der Abschwächung durch Streuung erhält man den Beitrag aus dem untersuchten Volumen. In homogenen Materialien kann das Integral vereinfacht werden zu $N_A \lambda_M(E_A) \cos \theta$, mit θ = dem Austrittswinkel gegenüber der Oberflächennormalen. Die spektrometerabhängigen Terme sind durch die Transmissionsfunktion $T(E_A)$ des Analysators und der Detektoreffizienz $D(E_A)$ angegeben. Diese komplizierte Funktion lässt sich vereinfachen, indem man das Auger-Signal in einer Probe (Matrix) durch das Auger-Signal einer Referenzprobe teilt.

$$\frac{I_A}{I_A^0} = \frac{R_M \cdot N_M \lambda_M \cdot c_A}{R_0 N_0 \lambda_0} \quad (4.25)$$

Dabei wurde angenommen, dass die Atomdichte von A mit $N_A = c_A \cdot N_M$ über die Atomkonzentration c_A mit der gesamten Atomdichte der Matrix N_M verknüpft ist. Bei Aufnahme des Referenzspektrums am gleichen Spektrometer kürzen sich die spektrometerabhängigen Terme $T(E_A)$ und $D(E_A)$ heraus. Aus Gleichung 4.25 folgt durch Umformung [Sek1983]:

$$c_A = \frac{I_A}{I_A^0} \frac{R_0 N_0 \lambda_A^0}{R_M N_M \lambda_A^M} = \frac{I_A}{I_A^0} \cdot \beta(M) \quad (4.26)$$

Dabei ist $\beta(M)$ ein Korrekturfaktor, der die unterschiedlichen Rückstreufaktoren, Atomdichten und inelastischen freien Weglängen von Matrix und Standard berücksichtigt (Matrixeffekt). Sekine et al. [Sek1983] schlugen eine Prozedur vor, um diesen Matrixfaktor zu berechnen. Dabei wird die Atomdichte der Matrix angenähert durch die mit der jeweiligen Atomkonzentration c_i aufsummierten Dichten N_0^i der reinen Materialien:

$$N_M = \sum_i c_i N_0^i \quad (4.27)$$

Der Rückstreufaktor kann ausgehend von empirischen Gleichungen mit der mittleren Kernladungszahl $\bar{Z} = \sum_i c_i Z_i$ berechnet werden, wobei Z_i die Kernladungszahl des Atoms i ist. Die Gleichung für den Rückstreufaktor, die von Ichimura et al. [Ich1983], [Bri1990] aus Monte-Carlo Simulationen bestimmt wurde, lautet für einen Winkel α zwischen Primärelektronenstrahl und Oberflächennormale von 30° :

$$R = 1 + (0,462 - 0,777 Z^{0,2})(E_0/E_A)^{-0,32} + (1,15 Z^{0,2} - 1,05) \quad (4.28)$$

Die unterschiedlichen Austrittstiefen der Auger-Elektronen mit der Energie $E_{Auger}(A)$ werden durch Summation der reziproken Austrittstiefen λ_A^i in den reinen Bestandteilen der Matrix berechnet:

$$\frac{1}{\lambda_A^M} = \sum_i \frac{c_i}{\lambda_A^i} \quad (4.29)$$

Weitere Fehlerquellen, die in diesem Algorithmus nicht berücksichtigt werden sind Veränderungen der Oberflächenkonzentration durch präferentielles Sputtern oder unterschiedliche Rauigkeiten.

4.2.5 Bestimmung der Intensität

Im direkten Spektrum¹ $E \cdot N(E)$ ist die Intensität I_A eines Elementes verknüpft mit der Fläche unter den Auger-Signalen. Die Auger-Signale sind allerdings im Vergleich zum Untergrund relativ klein und die Schwierigkeit besteht darin, den Untergrund korrekt abzuziehen. Der Untergrund setzt sich zusammen aus zurückgestreuten Primärelektronen (ansteigend zu höheren Energien), aus erzeugten Sekundärelektronen und aus inelastisch gestreuten Auger-Elektronen. Durch Ableiten der Spektren nach der Energie und differentieller Darstellung der Spektren können die Nachteile des geringen Signal/Rauschverhältnisses umgangen und Merkmale im Spektrum verstärkt werden. Konventionsgemäß ergibt sich die Intensität im differentiellen Modus aus der Intensitätsdifferenz der beiden Extrema. Die Auger-Energie wird durch die Lage des negativen Extremum angegeben. Die Intensitäten im differentiellen Modus hängen allerdings von der Signal-Form ab. So können Unterschiede bei Messung mit unterschiedlicher Auflösung und bei Legierungen entstehen. Eine vereinfachte und verbreitete Methode ist es, aus einem direkten Spektrum nicht die Fläche unter dem Signal zu messen, sondern die Signalthöhe anzugeben.

Die Darstellung der Spektren im differentiellen Modus ist die am häufigsten angewendete Methode. In der vorliegenden Arbeit werden die Spektren für Vergleichszwecke im direkten Modus angegeben, da gegenüber dem differentiellen Modus Unterschiede in den Spektren einfacher zu erkennen sind. Der Untergrund wurde mit einfachen linearen Funktionen über die Augersignale von den Spektren abgezogen.

4.2.6 Verwendete Parameter

Die Augerspektren wurden mit einem PHI-660 Scanning Auger Microprobe Augerspektrometer aufgenommen. Das Gerät ist mit einer koaxialen Elektronenkanone und einem zylindrischen Spiegelanalysator (CMA=Cylindrical Mirror Analyzer) ausgestattet, mit dem man hohe Signal/Rausch-Verhältnisse erhält (für eine Erklärung siehe [Bri1990]). Die relative Energieauflösung $\Delta E/E$ ist bei diesem Analysatortyp konstant und kann zwischen 0,3% und 2% eingestellt werden. Weiterhin ist das Spektrometer mit einer Ionenkanone ausgestattet, die nahezu senkrecht zur Elektronenkanone angeordnet ist.

Die Messungen wurden, wenn nicht anders angegeben, bei einer Primärelektronenenergie von 3 kV, einem Emissionsstrom zwischen 10 und 80 nA und einer Energieauflösung von 0,6% durchgeführt. Als Sputtergas wurde Ar mit einer Beschleunigungsspannung von 1 kV verwendet. Um Kontaminationen aus dem Restgas zu vermeiden, wurden die Tiefenprofile im „continuous mode“ gemessen. Dies bedeutet, dass die Spektren während des Sputterns aufgenommen wurden.

Die Auswertung der Tiefenprofile und der Spektren wurde mit dem Programm Multipak V6.0 von Physical Electronics durchgeführt [Phy1998]. Zur erweiterten Analyse der Tiefenprofile wurde eine Lineare Anpassungs-Routine der Spektren verwendet. Dabei werden die einzelnen Spektren mit Basisspektren linear angepasst. Die Basisspektren hierfür werden aus den jeweiligen Tiefenprofilen generiert. Die Routine ist in ähnlicher Weise in einer Veröffentlichung von Watson [Wat1990] erklärt.

¹Da die Transmissionsfunktion des sogenannten konzentrischen Spiegel-Analysators mit der Energie E der Elektronen variiert, wird nicht $N(E)$ gemessen, sondern $E \cdot N(E)$.

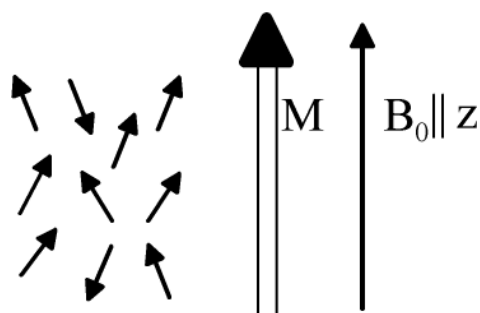


Abbildung 4.9: Klassisches Modell der Bildung einer Netto-Magnetisierung. In einem statischen Magnetfeld B_0 richten sich die einzelnen magnetischen Kernmomente mehrheitlich in Richtung des Magnetfeldes aus. Eine komplette Ausrichtung wird durch thermische Bewegung gestört. Nach [Due2004].

4.3 Kernresonanzspektroskopie (NMR)

Die Kernresonanzspektroskopie (NMR - Nuclear Magnetic Resonance) liefert eine Vielfalt an Experimenten, um strukturelle und dynamische Eigenschaften von Flüssigkeiten und Festkörpern zu untersuchen. Im Gegensatz zur NMR-Spektroskopie an Flüssigkeiten ist die Methode an Festkörpern noch keine Routinemethode. Dementsprechend ist ein großer Teil der aktuellen Forschung darauf ausgerichtet, neue und verbesserte Methoden zu entwickeln. Durch die geringere Beweglichkeit von Atomen und Molekülen im Festkörper sind Experimente an Festkörpern schwieriger zu interpretieren und besitzen zumeist eine schlechtere Auflösung. Da Protonen zu den am leichtesten zugänglichen Kernen für diese Methode zählen, wird die NMR-Spektroskopie auch benutzt, um Wasserstoff in Metallen zu untersuchen [Ale1978a]. So besitzt der ^1H -Kern eine große natürliche Häufigkeit und wegen seines großen gyromagnetischen Verhältnisses γ (siehe weiter unten) eine hohe Empfindlichkeit.

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Experimente der modernen Festkörper-NMR-Spektroskopie verwendet, um die Hydridphasen in den Schichten näher zu untersuchen. In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über die wichtigsten Grundlagen der Kernresonanzspektroskopie gegeben werden, die zum Verständnis der verwendeten Experimente notwendig sind. Eine ausführliche Beschreibung der Grundlagen der Methode findet sich in einer Vielzahl an Lehrbüchern und Übersichtsartikeln [Due2004], [Lev2001], [Bro2001]. Im letzten Teil dieses Abschnitts werden die verwendeten Experimente und Pulsfolgen beschrieben.

4.3.1 NMR-Prinzip und klassische Beschreibung

Viele Atomkerne besitzen ein magnetisches Moment μ , das aus dem Eigendrehimpuls (Spin) I der Kerne resultiert,

$$\mu = \gamma I \quad (4.30)$$

wobei γ das gyromagnetische Verhältnis ist, das vom jeweiligen Kern abhängt.

Bringt man diese in ein homogenes Magnetfeld mit der Flußdichte \mathbf{B}_0 , so spalten unterschiedliche Orientierungen dieser Spins relativ zum Magnetfeld in verschiedene Energieniveaus auf (Zeeman-Niveaus). In der NMR-Spektroskopie werden Übergänge zwischen diesen Zeeman-Energieniveaus gemessen, indem man durch Einstrahlen einer Radiowelle die Resonanzbedingung des Energieübergangs erfüllt. Die genaue Energielage der Niveaus wird durch interne Wechselwirkungen beeinflusst, was zur Untersuchung der Probe ausgenutzt wird. Bei modernen Puls-Spektrometern wird die Probe durch einen kurzen Radiofrequenzpuls angeregt und das Signal, das durch die Magnetisierung der Probe in einer Empfängerspule induziert wird, gemessen.

Eine genaue Behandlung der Vorgänge, vor allem unter Berücksichtigung von internen Wechselwirkungen, kann nur mit einer quantenmechanischen Beschreibung erfolgen (siehe

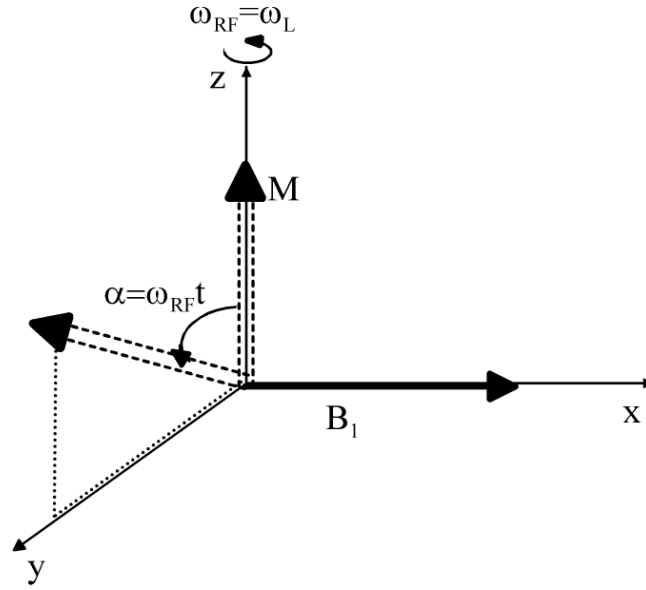


Abbildung 4.10: Effekt eines RF-Pulses mit der Amplitude $2B_1$ auf die Gesamtmagnetisierung im mit ω_{RF} rotierenden Koordinatensystem. Falls $\omega_{RF} = \omega_L$ gilt, so verschwindet der Einfluss des statischen Feldes B_0 . Das einzige Feld in diesem rotierenden Koordinatensystem ist das B_1 -Feld, um das die Magnetisierung präzessiert. Dies führt zu einer Drehung der Magnetisierung um die Achse der Einstrahlung des RF-Pulses um einen Winkel $\alpha = \omega_{RF}t$. Nach [Due2004].

nächster Abschnitt). Das Prinzip der Puls-NMR lässt sich jedoch in einem klassischen Bild veranschaulichen, welches von der Gesamtmagnetisierung der Probe ausgeht (Abbildung 4.9).

Bei Anlegen eines Magnetfeldes orientieren sich die einzelnen magnetischen Kernmomente mehrheitlich in Richtung des Magnetfeldes, was zu einer Gesamtmagnetisierung führt. Die Magnetisierung präzessiert mit einer Frequenz ω_L um das Magnetfeld, die als Larmorfrequenz bezeichnet wird. Die Larmorfrequenz ist über das gyromagnetische Verhältnis γ von der Art des Kerns und von der magnetischen Flussdichte B_0 abhängig.

$$\omega_L = -\gamma B_0 \quad (4.31)$$

In einem Puls-Experiment wird durch Einstrahlung einer Radiofrequenzwelle mit einem oszillierenden Magnetfeld der Amplitude $2B_1$ senkrecht zum homogenen statischen Magnetfeld B_0 die Magnetisierung aus seiner ursprünglichen Lage heraus gedreht. Eine solche Radiofrequenzwelle kann man sich aus zwei entgegengesetzt rotierenden Vektoren mit den Frequenzen $\pm\omega_{RF}$ vorstellen. Es kann gezeigt werden, dass nur die Komponente, die in gleicher Richtung oszilliert wie die Magnetisierung um B_0 , einen signifikanten Einfluss auf die Magnetisierung hat. Der Einfluss eines solchen Radiofrequenzfeldes lässt sich am einfachsten veranschaulichen, wenn man zu einem mit der Frequenz ω_{RF} rotierenden Koordinatensystem übergeht, in dem der Einfluss des Radiofrequenzfeldes zeitunabhängig wird (siehe Abbildung 4.10).

Falls $\omega_L = \omega_{RF}$ gilt, so ist die Magnetisierung ohne den Einfluss des Radiofrequenzfeldes im rotierenden Koordinatensystem stationär und der Einfluss des Feldes B_0 verschwindet. Bei einem Puls ist nun im rotierenden Koordinatensystem das B_1 -Feld das einzige Feld und die Magnetisierung präzessiert um dieses Feld mit der Frequenz

$$\omega_1 = -\gamma B_1.$$

Dies entspricht aber gerade einer Drehung der Magnetisierung um die Achse der Einstrahlung der Radiofrequenzwelle. Während eines Pulses mit der Dauer t wird die Magnetisierung demnach um einen Winkel $\alpha = \omega_{RF}t = -\gamma B_1 t$ gedreht. Somit lässt sich die Magnetisierung in Abhängigkeit von der Dauer t und der Amplitude $2B_1$ um beliebige Winkel drehen. Durch einen 90° Puls wird die Magnetisierung in die xy -Ebene gedreht (transversale Magnetisierung). Nach dem Puls präzessiert die Magnetisierung im Laborkoordinatensystem um B_0 mit der Frequenz ω_L . Eine Messspule, die sich in dieser Ebene befindet, detektiert die präzessierende Magnetisierung. Das gerade geschilderte Bild entspricht im Prinzip einem eindimensionalen Einpuls-Experiment zur Aufnahme einfacher Spektren. In den meisten Experimenten wird das Spinsystem jedoch durch eine Vielzahl an Pulsen manipuliert.

4.3.2 Quantenmechanische Beschreibung eines Spinsystems

Die Magnetisierung, deren zeitabhängige Entwicklung in einem NMR-Experiment gemessen wird, ist das Ergebnis eines Ensembles vieler einzelner Spins. Der Zustand dieses Spinsystems wird in der Quantenmechanik am geeignetsten im Dichteoperator-Formalismus beschrieben. Das Spinsystem ist im Allgemeinen in einem gemischten Zustand Ψ , der als Linearkombination von Basisfunktionen $|n\rangle$ geschrieben werden kann.

$$|\Psi(t)\rangle = \sum_n c_n(t) |n\rangle \quad (4.32)$$

Dabei sind $c_n(t)$ zeitabhängige Koeffizienten.

Die Definition des Dichteoperators wird aus der Abhängigkeit des Erwartungswertes einer Observablen $\langle A \rangle$ von den Koeffizienten $c_n(t)c_m(t)^*$ abgeleitet. In der meist verwendeten Matrixdarstellung des Dichteoperators sind die Elemente der Dichtematrix gegeben durch:

$$\langle \hat{\rho}_{nm}(t) \rangle = \langle n | \hat{\rho}(t) | m \rangle = \overline{c_n(t)c_m(t)^*} \quad (4.33)$$

Dabei bedeutet der Strich über den Koeffizienten eine Mittelung über das Spinsenemble. Die Dichtematrix gibt den Zustand des Spinsenembles vollständig wieder. Die Diagonalelemente $\hat{\rho}_{nn}$ bezeichnen die Wahrscheinlichkeit eines Spinsystems, mit welcher der Eigenzustand $|n\rangle$ besetzt ist. Nichtdiagonale Elemente $\hat{\rho}_{nm} = \langle n | \hat{\rho}(t) | m \rangle$ ($m \neq n$) stellen die Wahrscheinlichkeit von Überlagerungen der Zustände n und m dar und werden als Kohärenzen bezeichnet.

Der Erwartungswert einer Observablen \hat{A} ist im Dichteoperator-Formalismus gegeben durch die Spur des Produktes der Matrixdarstellung des Operators und der Dichtematrix:

$$\langle \hat{A} \rangle = \text{Tr}\{\hat{\rho}(t)\hat{A}\} \quad (4.34)$$

Die zeitliche Entwicklung des Spin-Systems unter Einwirkung von Wechselwirkungen, die durch den Hamilton-Operator gegeben sind, wird durch die Liouville-van Neumann Gleichung beschrieben.

$$\frac{\delta \hat{\rho}(t)}{\delta t} = -i [\hat{H}, \hat{\rho}(t)] \quad (4.35)$$

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung lautet

$$\hat{\rho}(t) = \hat{U}(t)\hat{\rho}(0)\hat{U}^{-1}(t) \quad (4.36)$$

Falls der Hamilton-Operator zeitunabhängig ist, besitzen die sogenannten Propagatoren $\hat{U}(t)$ die einfache Form $\hat{U}(t) = \exp(-i\hat{H}t)$. Damit wird Gleichung 4.36 zu:

$$\hat{\rho}(t) = \exp(-i\hat{H}t) \hat{\rho}(0) \exp(i\hat{H}t) \quad (4.37)$$

Mit dieser Gleichung lässt sich der Zustand des Spinensembles bei Einwirkung jeder Art von Wechselwirkungen zu jeder Zeit berechnen. Die Wechselwirkungen sind entweder extern, wie das statische Magnetfeld \mathbf{B}_0 und das oszillierende Magnetfeld des Radiofrequenzpulses \mathbf{B}_1 , oder stammen von internen elektrischen oder magnetischen Feldern. Die Wechselwirkungen werden durch Hamilton-Operatoren beschrieben.

$$\begin{aligned} \hat{H} &= \hat{H}_{\text{extern}} + \hat{H}_{\text{intern}} \\ \hat{H} &= \hat{H}_Z + \hat{H}_{RF} + \hat{H}_{CS} + \hat{H}_D + \hat{H}_Q + \hat{H}_J \end{aligned} \quad (4.38)$$

Dabei stellt \hat{H}_Z die Zeeman-Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Kernmoment und dem statischen Magnetfeld B_0 und \hat{H}_{RF} die Wechselwirkung mit dem oszillierenden Magnetfeld B_1 dar. Die wichtigsten internen Wechselwirkungen in der Festkörper-NMR sind die Wechselwirkung der Kernmomente mit ihrer elektronischen Umgebung (chemische Verschiebung, \hat{H}_{cs}), die Dipol-Dipol-Kopplung (\hat{H}_D) und die Quadrupolkopplung \hat{H}_Q für Kerne mit Spindrehimpuls $I > 1/2$. Da in dieser Arbeit mit ^1H -Kernen nur Spin-1/2-Kerne untersucht wurden, wird die Quadrupolkopplung nicht näher erläutert. Die sogenannte J-Kopplung \hat{H}_J , die eine indirekte Spin-Spin-Kopplung über Bindungen darstellt, spielt außer bei hochauflösender Festkörper-NMR und bei Flüssig-NMR keine Rolle und soll hier ebenfalls vernachlässigt werden.

Zeeman-Wechselwirkung und chemisches Gleichgewicht

Wie bereits in Abschnitt 4.3.1 erläutert wurde, spalten die entarteten $(2I+1)$ Energieniveaus eines Kernmoments bei Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes B_0 in $(2I+1)$ Energieniveaus auf. Der Hamiltonoperator der Zeeman-Wechselwirkung lautet (in Frequenzeinheiten):

$$\hat{H}_Z = -\gamma \mathbf{B}_0 \cdot \hat{\mathbf{I}} = -\gamma B_0 \hat{I}_z = -\omega_L \hat{I}_z \quad (4.39)$$

Wie allgemein üblich wurde in den letzten beiden Schritten angenommen, dass das statische Magnetfeld in Richtung der z-Achse orientiert ist ($\mathbf{B}_0 = (0, 0, B_0)$).

Die Energie der Zeeman-Niveaus ergibt sich durch Lösung der Schrödingergleichung zu

$$E_{I,m} = -m\gamma\hbar B_0, \quad (4.40)$$

wobei m die magnetische Quantenzahl ist und die Werte $m = I, I-1, \dots, -I$ annehmen kann. Für einen Spin-1/2-Kern ergeben sich zwei Zeeman-Niveaus. Die Energieaufspaltung und damit die Übergangsenergie zwischen den Zeeman-Niveaus ist gegeben durch:

$$\Delta E = \hbar\gamma B_0 = \hbar\omega_L \quad (4.41)$$

Der Energieunterschied entspricht im Vektormodel in Frequenzeinheiten der Larmorfrequenz ω_L .

Im thermodynamischen Gleichgewicht folgt die Besetzung der Zeeman-Niveaus einer Boltzmann-Verteilung. Der Dichteoperator kann im chemischen Gleichgewicht durch folgende Gleichung berechnet werden.

$$\hat{\rho}_{eq} = \frac{\exp(-\frac{\hbar\hat{H}_Z}{kT})}{\text{Tr}\{\exp(-\frac{\hbar\hat{H}_Z}{kT})\}} \quad (4.42)$$

Eine Entwicklung dieser Gleichung in eine Potenzreihe liefert für einen isolierten Spin 1/2 mit Gleichung 4.39 unter Vernachlässigung höherer Potenzen:

$$\hat{\rho}_{eq} \approx \frac{1}{2}(\hat{\mathbb{I}} + \frac{\gamma \hbar B_0}{kT} \hat{I}_z) = \frac{1}{2}(\hat{\mathbb{I}} + \frac{\hbar \omega_L}{kT} \hat{I}_z) \quad (4.43)$$

Mit den Matrixdarstellungen von \hat{I}_z und $\hat{\mathbb{I}}$

$$\hat{I}_z = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \quad \mathbb{I} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (4.44)$$

ergibt sich der Dichteoperator im thermodynamischen Gleichgewicht zu:

$$\hat{\rho}_{eq} \approx \begin{pmatrix} 1/2 + 1/4 \frac{\hbar \omega_L}{kT} & 0 \\ 0 & 1/2 - 1/4 \frac{\hbar \omega_L}{kT} \end{pmatrix} \quad (4.45)$$

Die Diagonalelemente dieses Operators geben die Wahrscheinlichkeit der Besetzung der beiden Grundzustände bei Einfluss eines statischen Magnetfeldes an. Die Besetzung der Zustände ist abhängig von der Larmorfrequenz und damit vom Energieunterschied der Niveaus. Da dieser klein gegenüber der thermischen Energie ist, sind die Niveaus nahezu gleich besetzt. Das thermodynamische Gleichgewicht in Anwesenheit eines Magnetfeldes B_0 liefert den Anfangszustand eines NMR-Experiments. Aus diesem Grund hängt die Empfindlichkeit der NMR-Spektroskopie von diesem Unterschied und damit vom gyromagnetischen Verhältnis γ , aber auch von der Stärke des Magnetfeldes B_0 ab.

Für hohe magnetische Felder, wie sie heute üblicherweise verwendet werden, ist die Zeeman-Wechselwirkung normalerweise bei weitem größer als die internen Wechselwirkungen ($H_Z \gg H_{intern}$). Somit lässt sich die Störungstheorie anwenden, was zur sogenannten Säkularnäherung führt ([Lev2001]). Die Säkularnäherung führt zu einer Vereinfachung der Hamilton-Operatoren der verschiedenen Wechselwirkungen.

Chemische Verschiebung

Das magnetische Feld, das von den magnetischen Kernmomenten wahrgenommen wird, unterscheidet sich von dem äußeren Feld B_0 . Dies rührt vom Sekundärfeld der Elektronen her, die den Kern umgeben. Grundsätzlich gibt es zwei Beiträge, einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Einfluss. Der diamagnetische Anteil kommt daher, dass die Elektronen durch das magnetische Feld zu Zirkulationen gezwungen werden. Dies führt zur Induktion eines Feldes, das dem äußeren magnetischen Feld entgegenwirkt (Lenzsche Regel). Der paramagnetische Anteil kommt daher, dass das magnetische Feld die Elektronenverteilung verändert. Diese Verzerrung des elektronischen Grundzustandes kann durch Mischen von angeregten Zuständen in den Grundzustand beschrieben werden [Due2004]. Der paramagnetische Anteil liegt in der gleichen Größenordnung wie der diamagnetische Anteil, führt aber zur Verstärkung des lokalen Feldes.

Das induzierte Magnetfeld ist in guter Näherung proportional zum externen Magnetfeld $\mathbf{B}_{ind} = \underline{\underline{\sigma}} \mathbf{B}_0$, mit dem Abschirmungstensor $\underline{\underline{\sigma}}$. Der Hamilton-Operator der chemischen Verschiebung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_{CS} = \gamma \hat{\mathbf{I}} \cdot \underline{\underline{\sigma}} \cdot \mathbf{B}_0 = \gamma (\hat{I}_x \sigma_{xz} + \hat{I}_y \sigma_{yz} + \hat{I}_z \sigma_{zz}) B_0 \quad (4.46)$$

In der im letzten Abschnitt erwähnten Säkularnäherung bleibt nur der letzte Term in dieser Gleichung übrig. Dieser entspricht der Komponente des Abschirmungstensors in Richtung des Magnetfeldes. Die chemische Verschiebung ist im allgemeinen abhängig von der Orientierung des Hauptachsensystems der Wechselwirkung, das heißt der Molekülorientierung, relativ

zum statischen Magnetfeld B_0 . In Pulverproben, führt dies zu einer Linienverbreiterung im Spektrum (Chemical Shift Anisotropy, CSA). Da in dieser Arbeit die Anisotropie der chemischen Verschiebung nicht gemessen wurde, soll sie nicht weiter erläutert werden. Der isotrope Anteil der chemischen Verschiebung ist orientierungsunabhängig und führt zu einer spezifischen Korrektur der Larmor-Frequenz in unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Die isotrope chemische Verschiebung δ_{iso} ist sehr klein gegenüber der Larmor-Frequenz und wird in der Regel in ppm relativ zur Larmor-Frequenz einer Referenzverbindung angegeben. Die Definition der chemischen Verschiebung ist in Gleichung 4.47 gegeben.

$$\delta_{iso} = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} = \frac{\sigma_{iso}(ref) - \sigma_{iso}}{1 - \sigma_{iso}(ref)}. \quad (4.47)$$

Dabei ist der isotrope Anteil des Abschirmungstensors $\underline{\sigma}$ gegeben durch:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{xx} + \sigma_{yy} + \sigma_{zz}) \quad (4.48)$$

Die ppm-Skala ist unabhängig von der Magnetfeldstärke, was die Vergleichbarkeit erleichtert. Als Referenzsubstanz für ^1H -Kerne wird in den meisten Fällen Tetramethylsilan (TMS) verwendet. Die Auftragung der PPM-Skala erfolgt von + Werten nach – Werten und stammt von der älteren Continuous-wave Methode (von niedrigen zu hohen Magnetfeldstärken).

Knight-Shift

In Metallen und Halbleitern führt die gemittelte Hyperfeinwechselwirkung des Kerns mit den Leitungselektronen zu einer Verschiebung der Kern-Resonanzen gegenüber diamagnetischen Substanzen [Kit1999]. Für den Hamilton-Operator der Wechselwirkung (in Frequenzeinheiten) erhält man einen Term, der von der Hyperfeinkopplungskonstante a und dem Mittelwert $\langle S_Z \rangle$ des Spins der Leitungselektronen abhängt.

$$H_{KN} = \frac{a \langle S_Z \rangle}{\hbar} I_Z \quad (4.49)$$

Der Mittelwert $\langle S_Z \rangle \propto \chi_s$ ist mit der (Paulischen) Spinsuszeptibilität χ_s verknüpft, während die Kopplungskonstante a proportional zur Leitungselektronenkonzentration $|\Psi|^2(0)$ am Ort des Kerns ist. Daraus lässt sich zeigen [Kit1999], dass der Knight-Shift K näherungsweise gegeben ist durch die Paulische Spinsuszeptibilität χ_s multipliziert mit dem Verhältnis der Leitungselektronenkonzentration am Ort des Kerns zur mittleren Leitungselektronenkonzentration N :

$$K = -\frac{\Delta B}{B} \approx \chi_s \frac{|\Psi|^2(0)}{N} \quad (4.50)$$

Der Knight-Shift ist nach seinem Entdecker benannt, der zeigen konnte, dass die Cu-Resonanzfrequenz von metallischem Kupfer verschieden ist von dielektrischem CuCl [Kni1949]. Knight-Shifts können bei Metallen eine sehr große Verschiebung der Resonanzen hervorrufen. Demgegenüber sind die Knight-Shifts bei Halbleitern aufgrund der niedrigen Dichte an Elektronen in der Regel klein [Blu1960]. Auch in metallischen Metallhydriden werden im Vergleich zu sonst üblichen ^1H -Verschiebungen sehr große ^1H -Knight-Shifts beobachtet [Bri1973, Kaz1977]. Der Knight-Shift in Gleichung 4.50 sagt eine paramagnetische Verschiebung der Resonanzfrequenz aufgrund der Wechselwirkung mit den Leitungselektronen voraus. In Metallhydriden wie z.B. VH_x , NbH_x [Kaz1977] oder PdH_x [Bri1973] werden demgegenüber auch diamagnetische Verschiebungen beobachtet. Diese wurden mit Wechselwirkungen mit

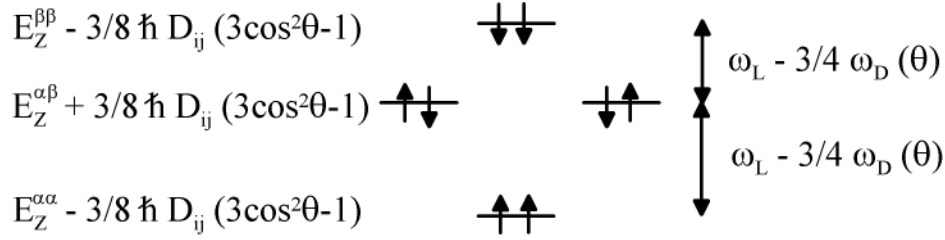


Abbildung 4.11: Energieniveaus eines Dipol-Dipol-gekoppelten homonuklearen Spin 1/2-Paares. In Vielspinsystemen spalten entartete Energieniveaus auf [Due2004].

den d-Elektronen in Verbindung gebracht. Die ^1H -Knight-Shifts liegen bei metallischen Hydriden in Abhängigkeit von der Wasserstoffkonzentration im Bereich von -29 bis -35 ppm ($\alpha\text{-VH}_x$, [Kaz1977]), -60 bis -20 ppm ($\alpha\text{-PdH}_x$, [Bri1973]) oder +19 bis +26 ppm ($\beta\text{-PdH}_x$, [Bri1973]). Demgegenüber liegen die chemischen Verschiebungen von ^1H -Kernen in organischen Substanzen normalerweise im Bereich von 0 bis 10 ppm. Die Veränderungen der Knight-Shifts bei Variation der Wasserstoffkonzentration (vergleiche die Werte von $\alpha\text{-PdH}_x$ und $\beta\text{-PdH}_x$) lassen sich auf Veränderungen der elektronischen Struktur beim Lösen des Wasserstoffs im Metallgitter zurückführen [Bri1973].

Direkte Dipol-Dipol-Kopplung

Die magnetischen Momente μ_i der Kernspins erzeugen ein lokales Feld, das in Wechselwirkung mit den magnetischen Momenten anderer Kernspins tritt. Im Gegensatz zur J-Kopplung erfolgt die direkte Dipol-Dipol-Kopplung durch die Wechselwirkung der magnetischen Felder der Dipole. Der Hamilton-Operator der Dipol-Dipol-Kopplung kann aus der klassischen Wechselwirkungsenergie zwischen zwei punktuellen magnetischen Dipolen I^i und I^j abgeleitet werden und lautet

$$\hat{H}_{dd}^{ij} = -D_{ij} \left(\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{I}^j - 3 \frac{(\mathbf{I}^i \cdot \mathbf{r}_{ij})(\mathbf{I}^j \cdot \mathbf{r}_{ij})}{r_{ij}^2} \right) \quad (4.51)$$

mit der Dipolkopplungskonstante D_{ij}

$$D_{ij} = \hbar \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right) \frac{1}{r_{ij}^3} \gamma_i \gamma_j \quad (4.52)$$

Die Dipol-Dipol Kopplung hängt sowohl vom Abstand zwischen den beiden Kernen als auch vom Winkel θ zwischen dem Verbindungsvektor \mathbf{r}_{ij} der beiden Kerne und dem B_0 -Feld ab. Die Abstandsinformation ist in der Dipolkopplungskonstante D_{ij} enthalten. Aus der Bestimmung der Dipolkopplungskonstante können damit die Abstände von Kernen bestimmt werden. Da die Dipolkopplungskonstante von den gyromagnetischen Verhältnissen γ_i und γ_j abhängt, ist die Kopplungskonstante besonders groß für Kerne mit hohem gyromagnetischen Verhältnis wie z.B. dem ^1H -Kern. Aus diesem Grund spielt bei Protonenspektren im Festkörper, wie sie in der vorliegenden Arbeit gemessen wurden, die Dipol-Dipol-Kopplung eine große Rolle.

In der Säkularnäherung und nach Umrechnung in Polarkoordinaten kann Gleichung 4.51 für eine homonukleare Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen zwei gleichen Kernen durch folgende Gleichung ausgedrückt werden.

$$\hat{H}_{dd}^{ij}(\text{hom}) = -D_{ij} \cdot \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) (2 \hat{\mathbf{I}}_z^i \hat{\mathbf{I}}_z^j - (\hat{\mathbf{I}}_+^i \hat{\mathbf{I}}_-^j + \hat{\mathbf{I}}_-^i \hat{\mathbf{I}}_+^j)) \quad (4.53)$$

Der Faktor $(3 \cos^2 \theta - 1)$ beinhaltet die Winkelabhängigkeit der Dipol-Dipol-Kopplung in einem statischen Magnetfeld B_0 und damit die Anisotropie der Wechselwirkung. In Abbildung 4.11 sind die Energieniveaus aufgetragen, die man für ein homonukleares Dipol-Dipol-gekoppeltes Spin-Paar erhält. Bei einer bestimmten Orientierung mit dem Winkel θ erhält man zwei Übergangsfrequenzen. Eine Pulverprobe enthält wiederum eine einheitliche Verteilung an Winkeln θ zwischen dem Verbindungsvektor \mathbf{r}_{ij} und dem Magnetfeld B_0 . Dies führt zu einer inhomogenen Verbreiterung der Resonanzlinien und zu einer Verschlechterung der Auflösung. Der Term $2\hat{\mathbf{I}}_z^i \hat{\mathbf{I}}_z^j$ in Gleichung 4.53 beschreibt einen Kernspin i im magnetischen Dipolfeld eines anderen Kernspins j und der Term $(\hat{\mathbf{I}}_+^i \hat{\mathbf{I}}_-^j + \hat{\mathbf{I}}_-^i \hat{\mathbf{I}}_+^j)$ den so genannten „Flip-Flop“-Term. Dieser beschreibt einen Polarisationsaustausch zwischen zwei Spins unter Energieerhaltung. In Vielspinsystemen führt dieser Term dazu, dass entartete Zeeman-Energieniveaus gemischt werden und in ihrer Energie aufspalten. Dies wiederum führt zu einer Vielzahl an Übergangsenergien und einer homogenen Verbreiterung der Resonanzen im Spektrum. Dadurch sind die Resonanzen in Vielspinsystemen auch ohne die vorher besprochene inhomogene Verbreiterung aufgrund der Orientierungsabhängigkeit sehr breit. Die Breite der Resonanzlinien in einem Vielspinsystem liegt im Bereich von 30 kHz.

Kohärenzen

Wie zu Beginn dieses Abschnitts erläutert wurde, beschreiben Kohärenzen Korrelationen zwischen verschiedenen Basisfunktionen, gekennzeichnet durch von Null verschiedene Nicht-diagonalelemente des Dichte-Operators. Kohärenzen werden durch Pulse angeregt. Das Erscheinen von Kohärenzen zeigt eine transversale Magnetisierung an. Veranschaulicht sind Kohärenzen transversale Polarisierungen der einzelnen Kernmomente, die in der xy -Ebene teilweise ausgerichtet sind [Lev2001]. Kohärenzen können durch eine Kohärenzordnung p charakterisiert werden, die gegeben ist durch den Unterschied der magnetischen Quantenzahl $m_i - m_j$ der gemischten Basisfunktionen. Für einen isolierten Spin-1/2 Kern gibt es nur zwei Basisfunktionen, weswegen nur Einzel-Quanten-Kohärenzen ($m_i - m_j = 1$) möglich sind. Für ein Dipol-Dipol gekoppeltes Spin-Paar gibt es vier verschiedene Basisfunktionen (siehe Abbildung 4.11). Wie leicht einzusehen ist, sind in einem solchen gekoppelten Spin-Paar auch Doppel-Quanten- ($m_i - m_j = 2$) und Null-Quanten Kohärenzen ($m_i - m_j = 0$) möglich. Falls mehr als zwei Kerne gekoppelt sind, sind auch höhere Kohärenzordnungen möglich.

An dieser Stelle soll noch erwähnt werden, dass nur Einzel-Quanten-Kohärenzen zu einem detektierbaren Signal führen. Alle Mehr-Quanten-Kohärenzen, die in einem Experiment angeregt werden, müssen vor Aufnahme des Signals durch eine geeignete Pulssequenz in Einzel-Quanten-Kohärenzen umgewandelt werden.

Mittels Doppel-Quanten-Spektroskopie (siehe Abschnitt 4.3.4) können strukturelle Eigenschaften wie die Nachbarschaft von Kernen oder Abstände zwischen Kernen untersucht werden [Bro2001]. Desweiteren können durch Spin-Zähl-Experimente [Due2004] Informationen über die Größe von Spin-Clustern erhalten werden.

4.3.3 Probenrotation am magischen Winkel: Magic Angle Spinning (MAS)

Wie im vorangegangenen Abschnitt erläutert, führt sowohl die Dipol-Dipol-Kopplung als auch die Anisotropie der chemischen Verschiebung zu einer signifikanten Linienverbreiterung von Festkörper-Spektren, was die Auflösung verschlechtert. Um Informationen aus NMR-Spektren an Festkörpern zu gewinnen, ist es notwendig die Verbreiterung zu reduzieren. Prinzipiell kann die Linienverbreiterung in homogene und inhomogene Linienverbreiterung unterteilt werden. Inhomogene Verbreiterungen aufgrund der Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen (siehe vorangegangener Abschnitt) zeigen eine Abhängigkeit von $(3 \cos^2 \theta - 1)$, mit θ dem

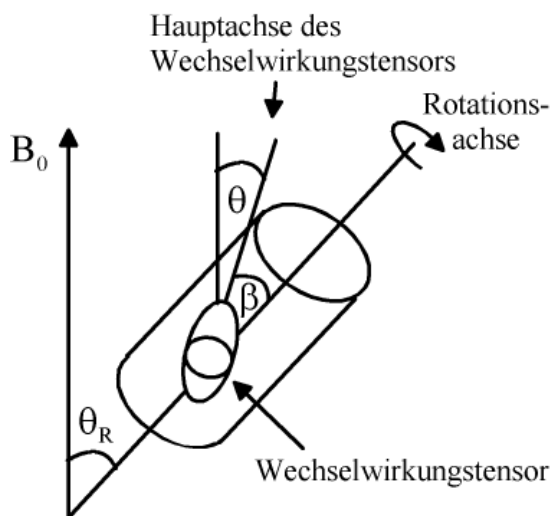


Abbildung 4.12: Geometrie bei Rotation der Probe um einen Winkel θ_R (nach Duer [Due2004])

Winkel gegen das Magnetfeld B_0 . Diese können sehr effektiv durch Rotation der Probe am sogenannten magischen Winkel von $54,74^\circ$ entfernt werden.

Das Prinzip ist in Abbildung 4.12 veranschaulicht. Bei Rotation der Probe um einen Winkel θ_R relativ zum statischen Magnetfeld B_0 variiert der Winkel θ zwischen der Hauptachse des Wechselwirkungstensors eines bestimmten Moleküls und dem Magnetfeld B_0 mit der Zeit, da die Moleküle mit der Probe rotieren. Es kann gezeigt werden [Due2004], dass das Mittel der Orientierungsabhängigkeit der Wechselwirkungen für eine bestimmte Molekülorientierung mit dem Winkel β zwischen der Hauptachse des Wechselwirkungstensors und der Rotorachse gegeben ist durch:

$$\langle 3 \cos^2 \theta - 1 \rangle = \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta_R - 1) (3 \cos^2 \beta - 1) \quad (4.54)$$

Am magischen Winkel von $54,74^\circ$ wird der Faktor $(3 \cos^2 \theta_R - 1) = 0$ und das Mittel der Orientierungsabhängigkeit verschwindet für beliebige Molekülorientierungen β . Allerdings wird die Orientierungsabhängigkeit nur dann zu Null gemittelt, falls die Rotationsfrequenz größer als die Anisotropie der Wechselwirkung ist. Die Anisotropie von Wechselwirkungen liegt in Frequenzeinheiten im Bereich von mehreren Kilohertz. Bei langsamer Rotation spaltet das Spektrum in eine Reihe von relativ scharfen Rotationsseitenbanden auf. Die Abstände der Seitenbanden von der isotropen Linie entsprechen einem Vielfachen der Rotationsfrequenz. Bei immer höheren Rotationsfrequenzen werden die Seitenbanden weniger und die meiste Intensität ist in der zentralen Linie konzentriert. Bei Vorhandensein ausreichender Seitenbanden können aus solchen Seitenbandenspektren Informationen über die anisotropen Wechselwirkungen gewonnen werden. Bei homogener Linienverbreiterung durch Dipol-Dipol-Kopplung in einem Vielspinsystem spalten die Linien nicht in scharfe Seitenbanden auf (vergleiche Abbildung 5.48 auf Seite 140), sondern in breitere Seitenbanden, die mit höherer Rotationsfrequenz kontinuierlich schmaler werden.

Um die Linienverbreiterung vollständig zu unterdrücken, sind Rotationsfrequenzen notwendig, die größer sind als die Linienbreite. Typische Linienbreiten von Protonenspektren im Festkörper liegen im Bereich von 30-50 kHz. Heute übliche Rotoren mit einem Außendurchmesser von 2,5 mm, wie sie auch in der vorliegenden Arbeit verwendet wurden, erlauben eine Rotationsfrequenz von bis zu 35 kHz. Bei solchen Rotationsfrequenzen sind die Linien zwar immer noch verbreitert, liefern aber eine hinreichende Auflösung.

Es soll noch erwähnt werden, dass durch die Probenrotation am magischen Winkel der

Raum-Anteil der Hamilton-Operatoren beeinflusst wird. Eine Mittelung kann auch durch schnelle Rotation des Spin-Anteils durch Pulse erreicht werden. Damit lassen sich sehr gute Auflösungen erreichen, die der intrinsischen Linienbreite nahe kommen. Allerdings sind solche Puls-Sequenzen schwierig zu implementieren und gehen auf Kosten der Empfindlichkeit. Eine Übersicht über solche Pulssequenzen liefert [Bro2001].

Durch die schnelle Probenrotation sind die Hamilton-Operatoren nicht mehr zeitunabhängig und die Propagatoren U in Gleichung 4.36 sind schwieriger zu berechnen. Eine Lösung dieses Problems liefert die „Average Hamiltonian Theory (AHT)“ [Due2004].

4.3.4 NMR-Experimente

In diesem Abschnitt sollen die verwendeten Experimente und ihre Pulsfolgen erläutert werden. Zur Charakterisierung der Hydridphasen wurden ^1H -Spektren bei verschiedenen Mg/Ni Verhältnissen aufgenommen. Neben eindimensionalen Einpuls-Spektren wurden auch verschiedene zweidimensionale Experimente durchgeführt. Da Ni-Kerne und Mg-Kerne ein sehr kleines gyromagnetisches Verhältnis haben und die Larmor-Frequenzen mit dem verwendeten Spektrometer nicht zugänglich sind, wurden diese Kerne nicht betrachtet.

Die Versuche wurden am Institut für Makromolekulare Chemie der Universität Freiburg durchgeführt. Das verwendete Spektrometer Bruker Avance 500 besitzt einen supraleitenden Elektromagneten mit einer magnetischen Flussdichte B_0 von 11,74 T. Dies entspricht einer Larmorfrequenz von 500,197 MHz für Protonen. Für die Messungen wurden wie bereits erwähnt Rotoren mit einem Außendurchmesser von 2,5 mm verwendet, die eine Rotationsfrequenz von bis zu 35 kHz erlauben. Um die Schichten vermessen zu können, wurde eine Herstellungsprozedur entwickelt, mit der die dünnen aufgedampften Schichten vom Glassubstrat entfernt werden konnten. Diese wird im nächsten Abschnitt erläutert.

Herstellung der Proben für die NMR-Spektroskopie

Für die Untersuchung mit NMR-Spektroskopie wurden die Schichten auf SiO_2 -Partikel aufgebracht. Dazu wurden zunächst in Wasser dispergierte SiO_2 -Partikel auf ein Glassubstrat aufgebracht und bei etwa 60°C im Vakuum getrocknet. Für diesen Zweck wurden zwei verschiedene SiO_2 -Pulver verwendet, die sich in ihrer Größenverteilung unterscheiden. Das AerosilOX50 von Degussa besitzt einen mittleren Partikeldurchmesser von etwa 40 nm mit einer etwas breiteren Größenverteilung (vergleiche Abbildung 4.13). Die SiO_2 -Partikel Monospheres 100 von Merck besitzen eine definierte Partikelgröße von 100 nm (vergleiche Abbildung 4.14). Aus Gründen der besseren Handhabbarkeit wurden die meisten Versuche mit den SiO_2 -Partikeln AerosilOX50 durchgeführt. Schichten auf den Partikeln Monospheres 100 wurden aber zu Vergleichszwecken untersucht, um einen möglichen Einfluss der Partikel auf die Messergebnisse auszuschließen. Die Abbildungen 4.13 und 4.14 zeigen die auf Glas aufgetragenen Partikel jeweils unbeschichtet und beschichtet. Wie man erwarten konnte, bilden die Schichten auf den Partikeln keine geschlossene Schicht. Um Inhomogenitäten in der Zusammensetzung zu minimieren, wurden die Substrate während des Aufdampfvorganges mit etwa 4,6 Umdrehungen/min gedreht.

Nach dem Aufdampfen wurden die beschichteten Partikel bei 2000 Pa Wasserstoffpartialdruck in Argon für 16 Stunden in einer Glovebox hydriert. Anschließend wurden die beschichteten Partikel in der Glovebox mit einer Rasierklinge vom Substrat abgehoben und in den Probenrotor eingebracht.

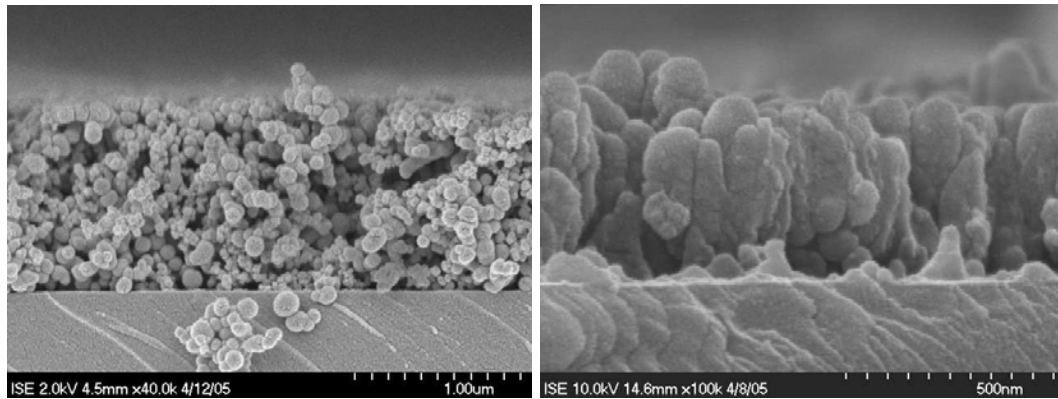


Abbildung 4.13: SiO₂ Partikel auf Glas; AerosilOX50 von Degussa mit einer mittleren Partikelgröße von 40 nm. **Links:** Nach Aufbringen der Partikel auf Glas. **Rechts:** Nach der Beschichtung mit einer etwa 230 nm dicken Mg_xNi-Schicht.

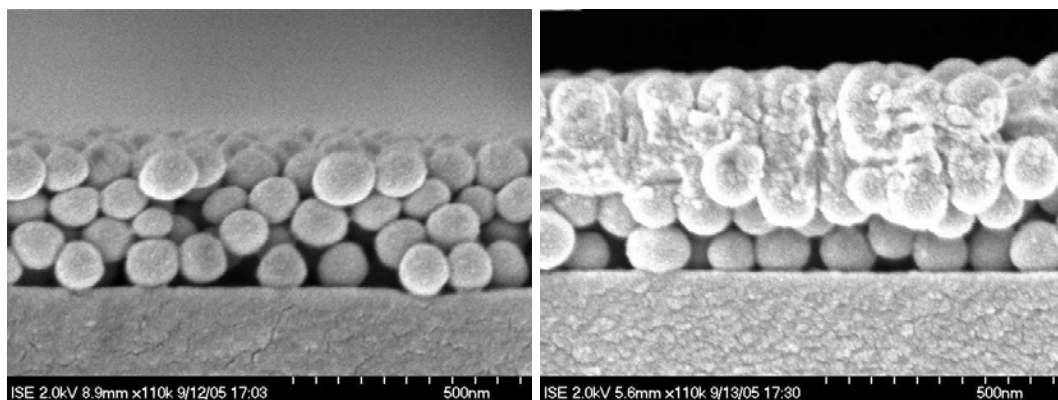
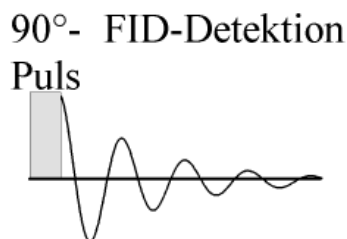


Abbildung 4.14: SiO₂ Partikel auf Glas; Monospheres 100 von Merck mit einem Partikeldurchmesser von 100 nm. **Links:** Nach Aufbringen der Partikel auf Glas. **Rechts:** Nach der Beschichtung mit einer etwa 230 nm dicken Mg_xNi-Schicht.

Abbildung 4.15: Experiment zur Aufnahme eines 1D-Spektrums. Durch einen einzelnen 90° -Puls wird die Magnetisierung in die xy-Ebene gedreht und induziert in der Spule eine oszillierende Spannung. Durch Relaxationsprozesse fällt das Signal mit der Zeit ab (Freier Induktionszerfall, FID=Free Induction Decay).



Einpuls-Spektren

Das einfachste Experiment, das mit Fourier-Transformations-NMR-Spektroskopie ausgeführt werden kann, besteht aus nur einem 90° -Puls und ist in Abbildung 4.15 dargestellt. Ausgehend vom thermischen Gleichgewicht dreht ein 90_x° Puls (d.h. ein 90° -Puls mit \mathbf{B}_1 parallel zur x-Achse) die Magnetisierung auf die y-Achse. Die Magnetisierung präzessiert mit der Resonanzfrequenz in der xy-Ebene, was in einer Spule in der xy-Ebene eine oszillierende Spannung induziert. Dieses Verhalten wurde schon in Abschnitt 4.3.1 erläutert und wird durch die kohärente Präzession von Spins hervorgerufen (Einzel-Quanten-Kohärenz). Wegen kleiner Unterschiede in der Resonanzfrequenz der Spins aufgrund von unterschiedlichen chemischen Verschiebungen, Spin-Spin-Wechselwirkungen und Magnetfeldinhomogenitäten relaxiert diese Kohärenz mit der transversalen Relaxationszeit T_2^* (Dephasierung der Spins in der Transversalebene). Dadurch fällt das Signal in Festkörpern typischerweise innerhalb einer Zeit von 10 bis 100 μs ab (Freier Induktionszerfall, FID = free induction decay, siehe Abbildung 4.15).

Das Spinsystem kehrt mit der longitudinalen Relaxationszeit T_1 in das thermische Gleichgewicht zurück. Diese Zeit kann einige Sekunden bis Minuten betragen und bestimmt die Zeit, nach der mehrere FID's hintereinander aufgenommen werden können. Zur Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses werden in der Regel mehrere FID's gemessen. Die FID's wurden standardmäßig mit einer Wiederholzeit von 5 Sekunden aufgenommen.

Das Spektrum $S(\nu)$ wird durch Fouriertransformation (FT) des induzierten Signals $S(t)$ erhalten.

$$S(t) \xrightarrow{FT} S(\nu) \quad (4.55)$$

Bei der Interpretation der Spektren musste berücksichtigt werden, dass Protonensignale auch von Silanolgruppen und physisorbiertem Wasser an der Oberfläche der SiO_2 -Partikel detektiert werden (siehe Abbildung 4.16). Aufgrund der geringen Signalintensität waren außerdem Hintergrundsignale vom Rotor zu detektieren, die wahrscheinlich von den Kunststoffverschleiß des Zirkonrotors stammen. Bei der Darstellung der Spektren wurde versucht, diese Anteile weitestgehend von den Spektren abzuziehen. Im oberen Teil der Abbildung 4.16 sind die Spektren der verwendeten Pulver und eines leeren Rotors dargestellt.

Die Skala der chemischen Verschiebung wurde vor jeder Messung durch Messung einer externen Alanin-Probe referenziert und ist relativ zu Tetramethylsilan angegeben. An der Oberfläche von SiO_2 -Pulvern findet man im allgemeinen drei verschiedene Komponenten [Liu1996, Saa2004]. Eine sehr schmale Bande bei etwa 3,5 bis 4 ppm kann physisorbiertem Wasser zugeordnet werden. Weiter tritt eine sehr breite Komponente von 1 bis 8 ppm mit einem Maximum bei etwa 5 ppm auf, die in Abbildung 4.16 nur eine Schulter im Spektrum verursacht. Diese stammt von wasserstoffgebundenen Si-OH-Gruppen mit einer breiten Verteilung an chemischen Verschiebungen und einer Verbreiterung aufgrund von ^1H - ^1H -Dipol-

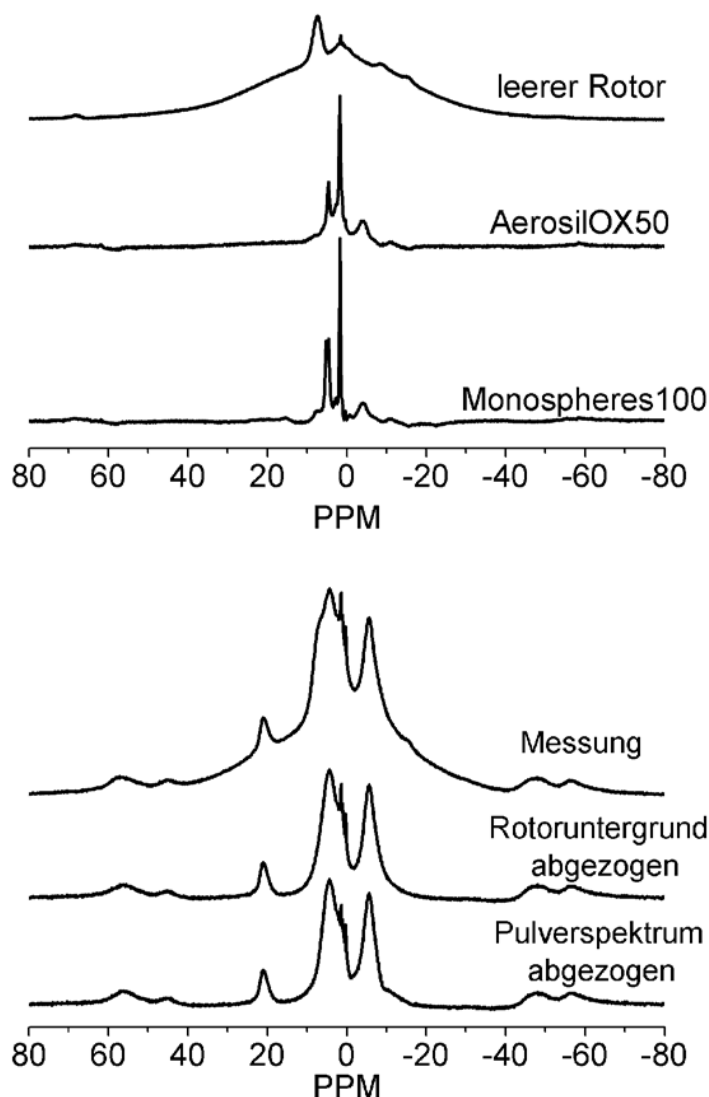


Abbildung 4.16: **Oben:** Einzugs-Spektren eines leeren Rotors und der verwendeten SiO_2 -Pulver bei Probenrotation am magischen Winkel mit einer Frequenz von 30 kHz. **Unten:** Einzugs-Spektrum einer Magnesium-Nickelschicht und die gleichen Spektren nach Abzug eines Spektrums des leeren Rotors und eines Pulverspektrums.

Kopplungen. Bei 1-2 ppm tritt eine weitere schmale Komponente auf, die isolierten Si-OH-Gruppen zugeordnet werden kann. Neben diesen Signalen findet man in den Spektren ein weiteres breites Signal bei etwa -4 ppm, das wahrscheinlich von Verunreinigungen herrührt.

Bei den Spektren, die im experimentellen Teil dargestellt sind, wurde zunächst das Spektrum des leeren Rotors von den gemessenen Spektren abgezogen. Von diesem Spektrum wurde dann versucht, durch Subtraktion der Spektren der Pulver die Anteile von Si-OH-Protonen zu reduzieren. Als Beispiel sind im unteren Teil der Abbildung 4.16 diese 3 Schritte verdeutlicht. Es fällt auf, dass der Untergrund unter den Spektren vor allem durch den Rotor verursacht wird. Die Spektren werden im experimentellen Teil diskutiert. Es sei hier aber erwähnt, dass man hauptsächlich drei relativ breite Signale findet, die von den verschiedenen Hydridphasen stammen. Die Signale zwischen 40 und 60 ppm und zwischen -60 und -40 ppm

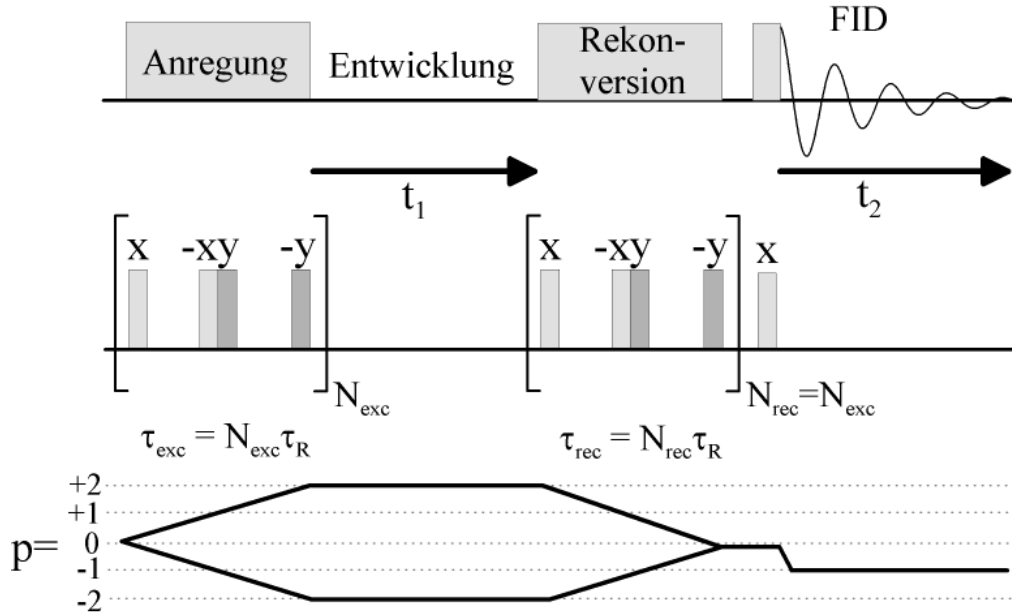


Abbildung 4.17: 2D-Experiment zur Aufnahme eines Doppel-Quanten-Spektrums. Durch mehrere 90° -Pulse werden zunächst Doppel-Quanten-Kohärenzen (Kohärenzordnung $p=2$ oder -2) angeregt, die während der Zeit t_1 entwickeln. In der Rekonversionsperiode τ_{rec} werden die Doppel-Quanten-Kohärenzen in Null-Quanten-Kohärenzen ($p=0$) zurückgeführt. Vor Aufnahme des Signals werden durch einen 90° -Puls detektierbare Einzel-Quanten-Kohärenzen ($p=-1$) erzeugt.

sind Rotationsseitenbanden. Die Signale von SiO_2 scheinen die Spektren der Schicht weniger zu beeinflussen. Bei einfacher Subtraktion der SiO_2 Spektren waren die kleinen Signale, die vor allem bei 1,5 ppm auftreten nicht vollständig abziehbar.

2D ^1H - ^1H -Doppel-Quanten-NMR-Spektroskopie

Die zweidimensionale Doppel-Quanten (DQ)-MAS-Spektroskopie basiert auf homonuklearen Dipol-Dipol-Kopplungen und liefert Informationen über die Nachbarschaft von Kernen. Wie bei jedem zweidimensionalen Experiment wird der zweidimensionale Datensatz durch Einführung einer zweiten Zeitvariablen t_1 vor der Aufnahme des Signals (in t_2) erhalten (siehe Abbildung 4.17 oberer Teil).

Während der Zeit t_1 entwickelt sich der Zustand, der in der Anregungsphase erzeugt wurde und moduliert das Signal, das in t_2 gemessen wird. Durch Inkrementierung der Zeit t_1 wird ein Satz an FID's generiert und durch Fouriertransformation in beiden Dimensionen das zweidimensionale Spektrum erhalten.

$$S(t_1, t_2) \xrightarrow{\text{FT in } t_2} S(t_1, \nu_2) \xrightarrow{\text{FT in } t_1} S(\nu_1, \nu_2) \quad (4.56)$$

In der zweidimensionalen Doppel-Quanten-Spektroskopie werden zunächst Doppel-Quanten-Kohärenzen angeregt, die während der Zeit t_1 in der komplexen Ebene rotieren. Es kann gezeigt werden, dass sich die Doppel-Quanten-Kohärenzen mit einer Frequenz entwickeln, die der Summe ($\nu_i + \nu_j$) der Resonanzfrequenzen der beiden gekoppelten Kerne entspricht. Da die Erzeugung und Intensität von Doppel-Quanten-Kohärenzen von der Stärke der Dipol-Kopplung zwischen zwei Kernen abhängt (quadratisch) und dieser wiederum eine starke Abhängigkeit vom Kernabstand zeigt (Gleichung 4.52), kann die Nachbarschaft von Kernen direkt aus der Intensität des Doppel-Quanten-Signals abgeleitet werden.

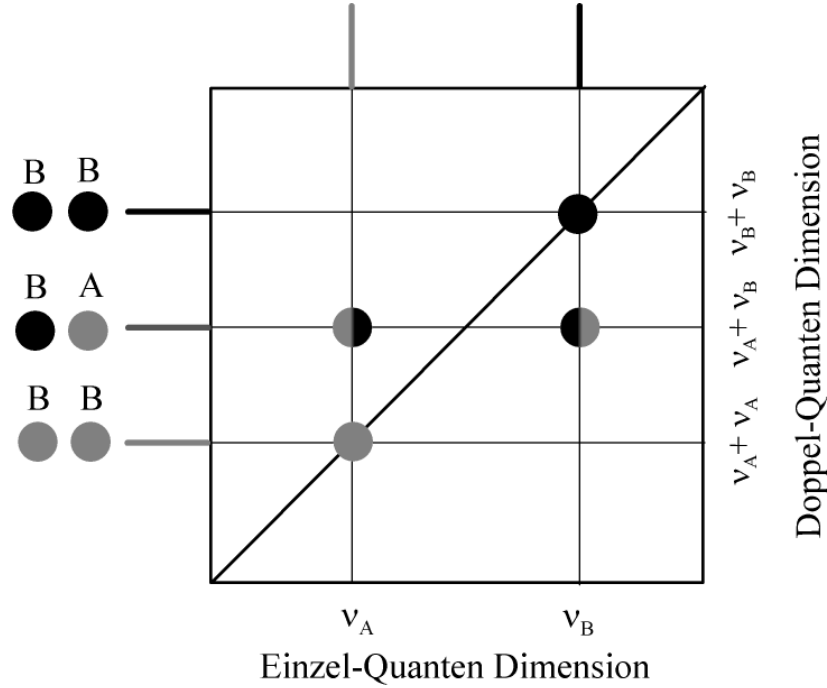


Abbildung 4.18: Rotorsynchronisiertes Doppel-Quanten-Spektrum zur Messung der Nachbarschaft von Kernen. Diagonalelemente entsprechen Doppel-Quanten-Kohärenzen zwischen gleichen Spins (AA) oder (BB)(Auto-Peak). Nichtdiagonalelemente entsprechen Doppel-Quanten-Kohärenzen zwischen ungleichen Spins (AB)(Cross-Peak).

$$\begin{aligned}
 Int_{ij}^{(DQ)} &\propto (D_{ij})^2 \cdot \tau_{exc}^2 + \dots \\
 &\propto \frac{\tau_{exc}^2}{r_{ij}^6}
 \end{aligned} \tag{4.57}$$

Abbildung 4.18 zeigt schematisch ein solches Doppel-Quanten-Spektrum zweier Spins A und B mit unterschiedlichen chemischen Umgebungen. In der Doppel-Quanten-Dimension ist die Nachbarschaft von Kernen sichtbar, die mit der Frequenz in der Einzel-Quanten-Dimension (chemische Verschiebung) korreliert ist. Doppel-Quanten-Kohärenzen zwischen gleichen Spins (AA) oder (BB) führen zu einem sogenannten Auto-Peak, der einem Signal auf der Diagonale im Spektrum bei $(\nu_A, (\nu_A + \nu_A))$ oder $(\nu_B, (\nu_B + \nu_B))$ entspricht. Für Doppel-Quanten-Kohärenzen zwischen ungleichen Spins (AB) erscheinen zwei sogenannte Cross-Peaks bei $(\nu_A, (\nu_A + \nu_B))$ und bei $(\nu_B, (\nu_A + \nu_B))$.

In Abbildung 4.17 ist die Puls-Sequenz des verwendeten Experiments skizziert. Da durch die Probenrotation am magischen Winkel (MAS) Dipol-Dipol-Kopplungen herausgemittelt werden, müssen die Dipol-Dipol-Kopplungen während der Anregungsphase τ_{exc} wieder eingekoppelt werden. Dies kann durch Puls-Sequenzen erreicht werden, die eine Gegenrotation im Spin-Anteil erzeugen und den Effekt der Probenrotation kompensieren. In der vorliegenden Arbeit wurde die sogenannte „back-to-back“ (BABA) Puls-Sequenz verwendet, bei der mehrere rotorsynchronisierte 90° Pulse angewendet werden [Bro2001]. Es kann gezeigt werden, dass zwei 90° -Pulse, die um 180° phasenverschoben sind und durch die halbe Rotorperiode τ_R separiert sind, genügen, um Doppel-Quanten-Kohärenzen in der ersten Hälfte der Rotorperiode anzuregen. In der zweiten Hälfte wechselt der Hamilton-Operator sein Vorzeichen, was durch eine Phasenverschiebung der Pulse um 90° kompensiert werden kann. Die komplette

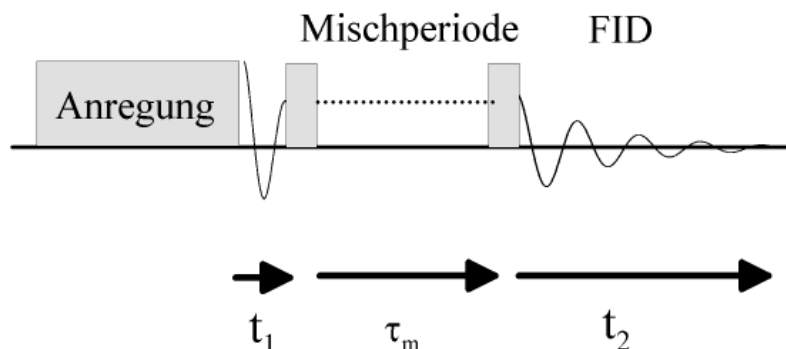


Abbildung 4.19: Experiment zur Aufnahme von zweidimensionalen Austauschspektren. Erklärung siehe Text.

Pulssequenz lautet $(x - \tau_R/2 - \bar{x}y - \tau_R/2 - \bar{y})^2$. Da Doppel-Quanten-Kohärenzen nicht direkt detektiert werden können, müssen sie in Einzel-Quanten-Kohärenzen zurückgeführt werden. Durch die gleiche Puls-Sequenz wie bei der Anregung der Doppel-Quanten-Kohärenzen können die Doppel-Quanten zunächst wieder in Null-Quanten-Kohärenzen umgewandelt werden (Rekonversion). Diese werden vor Aufnahme des Signals durch einen einfachen 90° -Puls in detektierbare Einzel-Quanten-Kohärenzen gewandelt. Die Anregungszeiten τ_{exc} und Rückwandlungszeiten τ_{rec} sind gleich und betragen ein Vielfaches der Rotorperiode τ_R .

Doppel-Quanten-Spektren wie in Abbildung 4.18 erhält man, indem man die t_1 -Zeiten in Vielfachen der Rotorperiode $t_1 = N\tau_R$ inkrementiert (Rotorsynchronisiert). Nimmt man dagegen ein Spektrum mit kleineren Schritten in t_1 auf, das heißt $\Delta t_1 < \tau_R$, so erhält man MAS-Rotationsseitenbanden in der Doppel-Quanten-Dimension, aus denen man die Dipol-Dipol-Kopplungskonstante bestimmen kann ([Bro2001],[Rap2003]).

2D-Austauschexperimente

Mit Austauschexperimenten können langsame molekulare Bewegungen wie chemischer Platzwechsel oder molekulare Umorientierung mit Korrelationszeiten³ τ_c im Bereich von Millisekunden und langsamer untersucht werden. Die Pulssequenz ist in Abbildung 4.19 skizziert. Während der Anregungsphase wird durch einen 90° -Puls eine transversale Magnetisierung angeregt, die sich während der Zeit t_1 mit der Frequenz ν_1 entwickelt. Am Ende der t_1 Zeit wird diese transversale Magnetisierung durch einen 90° -Puls wieder in die z-Richtung (longitudinale Magnetisierung) gedreht und während der Mischperiode τ_m aufrechterhalten. Während der Mischperiode finden dynamische Prozesse wie chemischer Austausch statt. Am Ende der Mischperiode wird die Magnetisierung durch einen 90° -Puls wieder in die xy-Ebene gedreht, wo sie mit einer charakteristischen Frequenz ν_2 präzessiert. Falls während der Mischperiode kein Austausch stattgefunden hat, findet man im 2D-Spektrum nur Diagonalpeaks bei (ν_1, ν_2) und $\nu_1 = \nu_2$ (siehe Abbildung 4.20 linker Teil). Bei Austausch während der Mischperiode ändert sich die Frequenz $\nu_1 \neq \nu_2$ und das 2D-Spektrum enthält Kreuzpeaks (siehe Abbildung 4.20 rechter Teil). Neben einem richtigen chemischen Austausch kann ein Austausch auch durch Spin-Diffusion stattfinden, das heißt einem energieverlustfreien Austausch von Magnetisierung. Die beiden Austauschprozesse können durch Messung von Austauschspektren

² x und y bedeuten dabei 90° -Pulse um die x- bzw. y-Achse, \bar{x} und \bar{y} 90° -Pulse um die -x- bzw. -y-Achse.

³Molekulare Bewegungen werden durch Autokorrelationsfunktionen $G(\tau)$ beschrieben, welche ein Maß dafür sind, welche Anteile an Molekülen in einer Probe die gleiche Position nach einer bestimmten Zeit haben. Die Autokorrelationsfunktion fällt mit der Zeit ab. Dieser Abfall wird oft durch eine Exponentialfunktion beschrieben $G(\tau) = \exp\left(\frac{-|\tau|}{\tau_c}\right)$, mit der sogenannten Korrelationszeit τ_c .

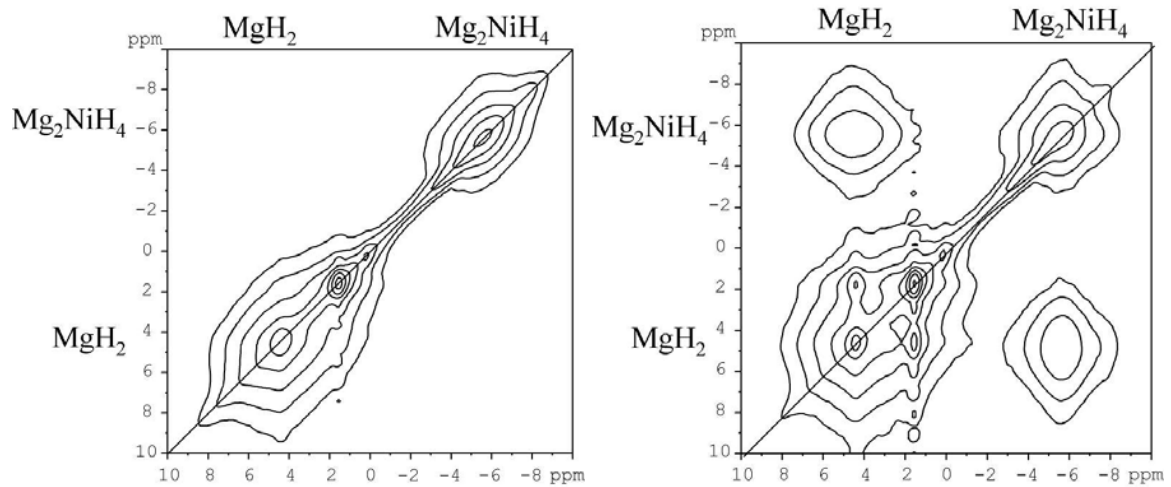


Abbildung 4.20: Zweidimensionale Austauschspektren einer $\text{Mg}_{4.7}\text{Ni}$ -Schicht bei verschiedenen Mischzeiten τ_m . **Links:** Mischzeit $\tau_m = 0$. **Rechts:** Mischzeit $\tau_m = 10$ Millisekunden.

bei Variation der Temperatur unterschieden werden [Due2004]. Ein wirklicher chemischer Austausch mit einer bestimmten Aktivierungsenergie sollte bei höheren Temperaturen beschleunigt sein, während der Magnetisierungsaustausch von der Temperatur unabhängig ist. In Abbildung 4.20 sind Beispiele von Austauschspektren bei verschiedenen Mischzeiten dargestellt. Diese wurden an einer $\text{Mg}_{4.7}\text{Ni}$ -Schicht bei Raumtemperatur gemessen. Der linke Teil zeigt dabei den Fall ohne Austausch bei einer Mischzeit von Null, während im rechten Teil bei einer Mischzeit von 10 Millisekunden Austausch stattgefunden hat.

